

N° D'ORDRE

72

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie générale)

PAR

Raoul P. MICHELET

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

Chef des Services Scientifiques des Etablissements DESCOLLONGES Frères, S.A.

1^{re} THÈSE :

ÉTUDE DE QUELQUES ALDEHYDES α -ALCOYLCINNAMIQUES
SIMPLES ET SUBSTITUÉS

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Juillet 1932 devant la Commission d'Examen

MM. V. GRIGNARD, *Président.*
R. LOCQUIN, *Examineur.*

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

—
1932

ÉTUDE DE QUELQUES ALDEHYDES α -ALCOYL-CINNAMIQUES
SIMPLES ET SUBSTITUÉS

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie générale)

PAR

Raoul P. MICHELET

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

Chef des Services Scientifiques des Etablissements DESCOLLONGES Frères, S. A.

1^{re} THÈSE :

ÉTUDE DE QUELQUES ALDEHYDES α -ALCOYLCINNAMIQUES
SIMPLES ET SUBSTITUÉS

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le *Juillet 1932 devant la Commission d'Examen*

MM. V. GRIGNARD, *Président.*

R. LOCQUIN, *Examineur.*

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

—
1932

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱, I., P. N., Membre de l'Institut,

Assesseur

M. VANEY, ✱, I.,

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱, I.;
GÉRARD, O. ✱, I., C.;
RIGOLLOT, ✱, I.;
OFFRET, ✱, I.,
COUTURIER, ✱, I.,

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱, I., P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
DULAC, ✱, I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱, I., *Astronomie physique.*
SIRE, I., *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O. ✱, I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱, I., C., *Botanique.*
THOVERT, ✱, I., *Physique.*
CARDOT, *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱, I., *Zoologie.*
LONGCHAMON, ✱, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱, I., *Chimie générale.*
ROMAN, I., *Géologie.*
DÉJARDIN, *Physique.*
DOUIN, ✱, *Botanique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHANDS, I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD, *Mathématiques.*
SOLLAUD, I., *Zoologie.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET, I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱, I., *Anthropologie.*
PELOSSE, I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, ✱, I., *Matières colorantes artificielles.*
BACHRACH, I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, I., *Géologie.*
DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des Roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*

Secrétaire

M^{me} NÉTIEN, I.



A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Témoignage
de profonde affection.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté des Sciences de Lyon
Professeur de Chimie Générale
Titulaire du Prix Nobel
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de Respect
et de vive Reconnaissance

A MONSIEUR LOUIS DESCOLLONGES

*Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique
Administrateur Délégué
des Etablissements Descollonges Frères S. A. . .*

Témoignage
de Respectueuse Gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Introduction

Dans la chimie des matières odorantes, la fonction *Aldéhyde* constitue certainement une des séries les plus intéressantes; son étude, déjà fort vaste, a permis l'obtention de dérivés odorants extrêmement importants et l'étendue de la gamme « odeur aldéhydique » déjà considérable, s'accroît encore de jour en jour.

Il est évident que les recherches à venir, si elles doivent permettre dans d'autres fonctions, d'intéressantes nouveautés, nous réservent, plus encore dans cette série-là, des surprises susceptibles d'apporter bien des possibilités nouvelles en parfumerie moderne.

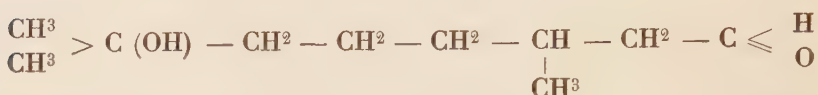
Si nous nous reportons, en effet, aux notes odorantes des aldéhydes les plus courants, nous y trouvons déjà une gamme très étendue :

Les aldéhydes aliphatiques, depuis l'éthanal à odeur de pomme, jusqu'à l'aldéhyde stéarique, lourd et gras, en passant par les termes normaux en C^9 , C^{10} et C^{11} . Ces produits, d'un très grand intérêt pour les compositions actuelles de parfumerie, ont une puissance odorante extrêmement intense, dans la note rosée pour l'aldéhyde nonylique, fraîche et tendant vers le citron et l'orange pour l'aldéhyde C^{10} , fleurie et puissante pour le terme en C^{11} .

L'aldéhyde laurique, ainsi que l'aldéhyde myristique, présentent également une note spéciale fort appréciée aujourd'hui.

Les aldéhydes terpéniques, de leur côté, sont absolument dif-

férents comme « odeur ». Le citral et le citronnellal, pour ne citer qu'eux, sont assez connus pour nous permettre de ne pas insister sur ce point. La fixation d'une molécule d'eau sur de tels composés, amène un changement de note complet; c'est ainsi que l'hydroxycitronellal :



à douce odeur de tilleul, a provoqué une véritable révolution dans l'art du parfumeur.

Quant aux *aldéhydes aromatiques*, ils possèdent également une diversité d'odeur considérable et présentent, sous ce rapport, un intérêt exceptionnel.

Les odeurs d'amandes amères, de jacinthe, d'aubépine, d'héliotrope, de vanille, de cumin, de cannelle (et j'en passe!) constituent les notes caractéristiques des plus simples parmi ces aldéhydes.

Partant du benzaldéhyde, à odeur d'amandes amères, nous obtenons, par condensation avec l'éthanal, en présence d'une lessive sodique, par exemple, l'aldéhyde cinnamique à odeur de cannelle intense.

Si, opérant avec les précautions voulues, nous condensons successivement avec le benzaldéhyde, les aldéhydes gras suivants : propanal, butanal, pentanal, etc... nous obtenons une suite d'aldéhydes éthyléniques α -alcoylsubstitués, à odeur puissante et présentant des variations odorantes considérables, selon la grandeur moléculaire de l'aldéhyde obtenu.

Nous nous proposons dans le présent travail, d'étudier tour à tour, la préparation, les caractéristiques et les propriétés de quelques-uns de ces aldéhydes simples ou substitués.

Nous verrons tout d'abord, dans une première partie, quelques faits importants concernant l'historique de la condensation des aldéhydes entre eux et nous examinerons rapidement les phénomènes d'aldolisation et de crotonisation qui en découlent.

Nous décrirons ensuite la préparation des matières premières utilisées au cours de cette étude. Les propriétés d'un certain nombre d'aldéhydes gras élevés, assez peu connus jusqu'ici, seront également précisées.

Dans une seconde partie, nous décrirons la préparation et les caractéristiques des aldéhydes α -alcoylcinnamiques simples ou substitués, que nous avons eu l'occasion de préparer.

Nous examinerons les diverses préparations indiquées jusqu'ici et décrirons une méthode personnelle de condensation, permettant, avec un bon rendement, l'obtention directe d'aldéhydes beaucoup plus purs.

Dans la troisième partie de ce mémoire, nous étudierons l'hydrogénation de ces aldéhydes. Nous examinerons tout spécialement leur catalyse sur nickel réduit, sous pression ordinaire et sous pression réduite, et nous verrons qu'il y a là, une méthode de préparation intéressante d'aldéhydes, alcools et carbures correspondants, à chaîne saturée.

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de Recherches des Etablissements DESCOLLONGES FRÈRES à LYON-VILLEURBANNE.

Qu'il me soit permis avant toute autre chose, d'adresser à M. le Doyen V. GRIGNARD, l'expression de ma profonde reconnaissance et mes plus vifs remerciements pour son bienveillant appui et les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner en toutes circonstances, au cours de l'élaboration de ce travail.

Que M. le Professeur L. MEUNIER me permette aussi de lui adresser l'expression de ma vive gratitude pour sa bienveillante sympathie.

J'ai, par la même occasion, un plaisir tout particulier à remercier M. le Professeur R. LOCQUIN d'avoir bien voulu accepter de faire partie de la Commission d'Examen et le prie de trouver en ces lignes, l'hommage de respectueuse affection d'un ancien élève pour un maître dont la valeur égale la sollicitude.

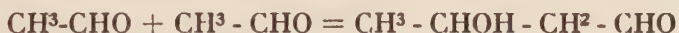
Il m'est également très agréable d'exprimer mes meilleurs remerciements aux Etablissements DESCOLLONGES FRÈRES et tout particulièrement à M. Louis DESCOLLONGES, qui a bien voulu me permettre de poursuivre cette étude en m'accordant, en même temps que son précieux appui, toutes les facilités possibles pour la mener à bien.

Je veux aussi remercier bien sincèrement tous ceux qui m'ont aidé à terminer heureusement ce travail et tout spécialement M. J. DŒUVRE, Chef des Travaux de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon, ainsi que mes collaborateurs des Laboratoires analytiques et de Recherches des Etablissements DESCOLLONGES FRÈRES.

CHAPITRE PREMIER

Historique de la condensation des Aldéhydes

Je pense que le premier essai de condensation d'aldéhydes en vue de l'obtention d'un dérivé cinnamique est dû à L. CHIOZZA qui, en 1856, employa HCl comme agent de condensation (1). WÜRTZ en 1872, (2), observa que l'éthanal en milieu chlorhydrique, se transformait, après quelques jours, en un corps visqueux, possédant une fonction alcool et une fonction aldéhyde et qui n'était autre que l'aldol :



Depuis cette époque, cette nouvelle catégorie de corps s'enrichit de plusieurs autres termes et de nombreux chercheurs en étudièrent la préparation et les propriétés.

Il faut citer parmi ceux-ci G. SCHMIDT en particulier, qui dès 1880, prépara la furfuracroléine par condensation de furfural et d'éthanal (3), puis l' α -méthylfurfuracroléine en condensant le furfural et le propanal (4). Ce savant semble avoir été le premier à utiliser la condensation d'aldéhydes, en une phase, en présence d'une lessive alcaline, méthode appelée communément de nos jours « réaction de Claisen »; il mélangeait

(1) L. Chiozza: *Ann. der Ch. et Pharm.*, 1856, **97**, 350.

(2) C. R. 1872, **74**, 1361.

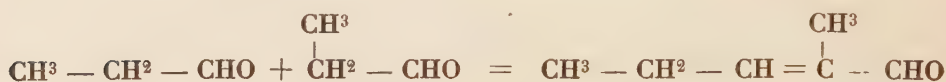
(3) D. ch. Ges. 1880, **13**, 2342.

(4) D. ch. Ges. 1881, **14**, 574.

1 partie de furfural avec 2 p. d'éthanal et ajoutait 100 p. d'eau contenant 5 p. de lessive de soude à 10 %; chauffait vers 60°, puis neutralisait et faisait une extraction à l'éther. Le rendement obtenu était très faible (env. 5 %), ce qui était dû, semble-t-il, au processus opératoire.

Mais le principe de la condensation était exact et les procédés utilisés aujourd'hui ne diffèrent de ces premières indications que par des détails de réalisation.

Ces intéressantes recherches durent inciter LIEBEN et ZEISEL à reprendre ces condensations entre aldéhydes, car, en 1884, ces auteurs publiaient dans les *Monatshefte* (5) une étude documentaire sur la crotonisation de l'éthanal et du propanal formant ainsi la méthyléthylacroléine,



par élimination d'eau, le C voisin du groupement CO éliminant ses 2 atomes d'H avec l'oxygène fonctionnel de l'autre molécule d'aldéhyde.

Depuis ce moment, les recherches poursuivies dans cette voie furent nombreuses et fécondes.

Tour à tour les chercheurs qui étudièrent l'aldolisation et la crotonisation, — problèmes liés, puisque selon les conditions opératoires on peut généralement provoquer (au moins dans la série aliphatique) l'une ou l'autre, les chercheurs, dis-je, utilisèrent les agents de condensation les plus variés afin d'obtenir une augmentation de rendement dans le produit désiré et de réduire au minimum l'importance des réactions secondaires.

C'est ainsi que V. GRIGNARD et J. REIF (6) employèrent le *sulfite de soude*; d'autres chimistes utilisèrent le *chlorure de zinc* (condensation de l'éthanal) (7); d'autres encore le *cya-*

(5) *Monatsh.* 1883, **14**, IV, 11.

(6) V. Grignard et J. Reif., *Bull. Soc. Chim.*, 1907, **1**, 114.

(7) Michael et Kopp, *Am. Chem. Journ.*, 1883, **5**, 184.

nure de potassium (condensation de l'éthanal) ⁽⁸⁾; l'hydrate de plomb fut également employé par ZELINSKY, WOLKOVSKI et KRAWETZ ⁽⁹⁾; TITSCHENKO ⁽¹⁰⁾ utilise l'alcoolate d'aluminium pour la condensation de l'éthanal; dans le même but le KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHEN INDUSTRIE se sert de l'amalgame de calcium.

D'autres chimistes tel SCHMALZHOFFER ⁽¹¹⁾ employèrent encore comme agent de condensation le carbonate de potasse dans la préparation de l'aldol éthanal-propanal; WOGGINZ ⁽¹²⁾ dans la condensation de l'isopentanal et de l'éthanal; NEUSTADTER ⁽¹³⁾ en condensant le pentanal et le formaldéhyde.

Enfin, et surtout, plusieurs auteurs utilisèrent les lessives alcalines, sodiques ou potassiques de concentration variable, en milieu aqueux ou hydro-alcoolique; quelques-uns même employèrent les alcalis caustiques solides, tel F. KIRCHBAUM ⁽¹⁴⁾.

Parmi les chercheurs qui eurent à employer ces lessives alcalines, nous nommerons G. SCHMIDT, déjà cité il y a un instant et qui semble avoir été le premier à utiliser ces agents de condensation.

Il nous faut citer d'une façon spéciale, VON MILLER et KINKELIN qui, dès 1886, ont réussi à préparer le premier terme de la série alcoylcinnamique que nous étudierons dans un instant.

Ces auteurs tout en découvrant l'aldéhyde α -méthylcinnamique : $C^6H^5CH = C(CH^3) - CHO$, l'obtenaient par condensation de benzaldéhyde et de propanal, en milieu hydroalcoolique et en utilisant une lessive de soude comme agent de condensation ⁽¹⁵⁾.

Cette méthode, qui constitue la méthode de préparation

(8) Konsort f. Electr. Ind. D.R.P., n° 369996.

(9) Chem. Zentr. 1914, **1**, 758.

(10) Chem. Zentr. 1906, **2**, 1309.

(11) Schmalzhofer, Monatsh. f. Chem., 1900, **21**, 672.

(12) Monatsh., 1901, **22**, 311.

(13) Lieb. Ann., 1907, **351**, 294.

(14) Monatsh., 1903, **25**, 249.

(15) Ber., 1886, **19**, 526.

classique de nos dérivés est, après 45 ans encore, à quelques modifications près, utilisée de nos jours pour l'obtention des aldéhydes α -alcoylcinnamiques.

Il me paraît cependant nécessaire de rappeler que la méthode de condensation des aldéhydes avec les aldéhydes et avec les cétones, dans un système biphasé, qui a été préconisée en 1907 par V. GRIGNARD ⁽¹⁶⁾ a permis d'obtenir dans des conditions de pureté et de rendement remarquables, des aldols simples ou mixtes (et des cétols); ainsi que les aldéhydes éthyléniques (et les cétones éthyléniques) correspondants.

MM. V. GRIGNARD et J. REIF ⁽¹⁶⁾ avaient remarqué la difficulté d'obtenir, par les procédés habituels, des aldéhydes et des aldols inattaqués par l'agent de condensation et non polymérisés ⁽¹⁷⁾; à côté de cette altération des produits obtenus, la lenteur de la réaction et le rendement restreint, constituaient des inconvénients considérables. Ces savants purent tourner la difficulté en dissolvant les aldéhydes à condenser dans une quantité suffisante de solvant (tel l'éther) non miscible, ou tout au moins peu miscible avec la lessive alcaline constituant l'agent de condensation. Cette lessive dissout ainsi une petite quantité d'aldéhydes, qui s'aldolise; l'aldol ainsi formé se dissout presque aussitôt dans l'éther; de nouvelles quantités d'aldéhydes suivent le même cycle et très rapidement ces aldéhydes sont transformés en aldol. L'agitation énergique et continuelle employée par ces auteurs constitue, ainsi que je le prouverai plus tard, un fait extrêmement important.

V. GRIGNARD reprit avec d'autres élèves l'étude de condensations d'aldéhydes, à l'aide de ce procédé.

Il faut citer particulièrement ⁽¹⁸⁾ la préparation de l'aldol, celle du dipropanal (méthyl 4 pentanolal 3-5), de l'aldol éthylpropylique, ainsi que la condensation du butanal ⁽¹⁹⁾.

(16) V. Grignard et J. Reif, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, **1**, 1141.

(17) D'après Auwers et Eisenlohr qui ont utilisé cette méthode pour leurs produits réfractométriques, c'est la seule méthode qui donne les aldols exempts de polymères.

(18) V. Grignard et P. Abelman, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **7**, 638.

(19) V. Grignard et A. Vesterman, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 425.

L'étude remarquable accomplie il y a peu de temps par V. GRIGNARD en collaboration avec T. ILIESCO ⁽²⁰⁾, a utilisé, de même, ce mode de préparation pour la condensation de l'isobutanal, soit sur lui-même, soit avec d'autres aldéhydes aliphatiques.

Pour revenir aux aldéhydes α -alcoylcinnamiques, je dirai qu'après VON MILLER et KINKELIN, d'autres auteurs citèrent encore l'aldéhyde α -méthylcinnamique: SCHOLTZ ⁽²¹⁾; HACKHOFER ⁽²²⁾; mais, à notre connaissance, il fallut attendre 1927 pour entendre parler, d'une façon précise, de quelques homologues supérieurs.

Cependant, en 1922, les Laboratoires des Etablissements DESCOLLONGES FRÈRES préparaient l'aldéhyde α -amyleinnamique. Dès cette époque, cette Maison lança sur le marché cet aldéhyde à odeur jasminée puissante, sous le nom de « Flosal ». Quelques années plus tard, d'autres firmes préparaient le même produit et l'offraient, à leur tour, à leur clientèle, sous les noms les plus divers.

Cet aldéhyde connu, depuis cette époque, un succès toujours grandissant, en raison de son odeur très caractéristique qui lui permet de donner une grande vérité aux jasmins synthétiques.

IVANOF ⁽²³⁾ étudie méthodiquement, vers cette époque, les dérivés inférieurs de la série α -alcoyl-furfurylique que nous verrons également au cours de ce mémoire.

Cet auteur poursuivant le travail si important de G. SCHMIDT (*loc. cit.*), ajouta à la furfuracroléine et à l' α -méthylfurfuracroléine, quelques homologues supérieurs fort intéressants; c'est ainsi qu'il obtint, avec un rendement de 33 %, l' α -éthyl-furfuracroléine et avec 10 % de rendement l'aldéhyde α -amyl-furfurylique, proche parent de l'aldéhyde α -amylcinnamique, qui n'avait jamais été décrit jusqu'ici.

(20) T. Iliesco, Thèse de Doctorat ès-sciences physiques, Lyon, 1929.

(21) Ber., 1899, **32**, 1937.

(22) Hackhofer, *Monatsh.*, 1901, **22**, 103.

(23) Ivanof, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 1659.

IVANOF pour l'obtention de ces aldéhydes, agitait durant 5 h. 1 1/2 molécule de furfural avec 2 molécules d'ananthal, en présence de 30 grs. de lessive de soude à 20 %, ajoutant en plusieurs additions, 1 kg. de glace. Il obtenait, en outre, les premiers termes avec de très bons rendements (α -furfurylidène propanal = 72 %).

On peut dire que ce savant a ouvert, par cette étude, une large voie à la préparation des dérivés voisins, encore inconnus, ou tout au moins non décrits, et comportant des produits odorants de valeur.

C'est ainsi que l'aldéhyde α -amylcinnamique — qui correspondait dans la série benzénique, à l' α -amylfurfuracroléine, décrite en 1924 par IVANOF — ne fut étudié dans la littérature qu'en 1928.

A ce moment B. N. RUTOWSKI et A. I. KOROLEW ⁽²⁴⁾ donnèrent les caractéristiques de cet aldéhyde, qu'ils avaient obtenu, d'ailleurs, en utilisant la même méthode de préparation que VON MILLER et KINKELIN (*loc. cit.*).

Peu après, et depuis cette époque, les publications de parfumerie, allemandes en particulier, telles que la DEUTSCHE PARFUMERIE ZEITUNG, reprirent l'étude de l'aldéhyde α -amylcinnamique.

A. RECLAIRE ⁽²⁵⁾, A. ROSENTHAL ⁽²⁶⁾, A. MASCHMEYER ⁽²⁷⁾, GERHARDT ⁽²⁸⁾, en particulier, firent paraître plusieurs articles intéressants à ce sujet.

Dans un autre sens, l'I. G. FARBENINDUSTRIE fit breveter (B.F. n° 628.739 dem. le 18-1-1927) un procédé de fabrication d'aldéhydes α -alcoylcinnamiques et aldéhydes voisins, qui n'est qu'une variante du procédé classique de préparation de G. SCHMIDT et de VON MILLER et KINKELIN (*loc. cit.*).

Le procédé revendiqué par cette firme, consistait en la con-

(24) Journ. f. prak. Chem., 1928, **119**, 272.

(25) D. Parf. Zeit., 10 mai 1930, et D. Parf. Zg., 1931, p. 102.

(26) D. Parf. Zg. 10 janvier 1931, p. 3.

(27) D. Seif. Ind., 1928 (6).

(28) D. Parf. Zg., 1931, p. 103.

densation d'un aldéhyde, comportant un CH^2 voisin du groupement aldéhydique avec un aldéhyde ne possédant pas un CH^2 en cette position, tel le benzaldéhyde; en opérant en milieu alcoolique, avec ou sans eau, et en présence de petites quantités de potasse ou de soude.

Comme on peut le voir, il n'y avait là que des modifications expérimentales vraiment faibles et qui ne semblaient pas devoir, de par leur manque de nouveauté, constituer un procédé brevetable.

L'I.G. indiquait, à titre d'exemple, la préparation des aldéhydes α -méthyl- α -éthyl- et α -isopropylcinnamiques, ainsi que celle d'autres produits plus ou moins voisins et revendiquait, en plus, tous les dérivés hydrogénés correspondants; il envisageait enfin toute une liste de « possibilités » sur lesquelles d'ailleurs, il ne s'arrêtait pas davantage, se contentant de citer quelques aldéhydes susceptibles de pouvoir se condenser dans les conditions indiquées.

A. WAGNER, dans son Encyclopédie d'Aldéhydes ⁽²⁹⁾, cite l'aldéhyde α -amylcinnamique et l'aldéhyde α -méthylcinnamique; il signale que la préparation de ce premier aldéhyde utilise, en définitive, le procédé de condensation de V. GRIGNARD ⁽³⁰⁾. Cette méthode, appliquée au benzaldéhyde et à l'œnanthal, en solution étherée, en présence d'une lessive alcaline assez concentrée et sous une agitation très énergique, donnerait l'aldol correspondant qui serait transformé finalement par déshydratation, en aldéhyde α -amylcinnamique.

Il faut supposer que cet aldol est bien instable car, au cours d'essais effectués dans des conditions analogues, nous avons pu isoler, non pas l'aldol, mais de petites quantités d'aldéhyde α -amylcinnamique. Cette constatation est aussi en contradiction avec l'affirmation contenue dans le brevet de l'I. G. FARBENINDUSTRIE précité, qui prétend que la réaction de VON MILLER et KINKELIN échoue « si l'on tente, dit-il, de condenser les

(29) A. Wagner, Die Riechst. u. Deriv.; die Aldehyd., T. 2, p. 734.

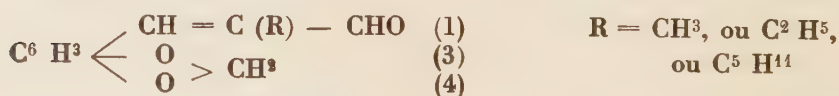
(30) Bl. (4), 7 (1910), 638.

« aldéhydes aromatiques (non nitrés) avec les homologues supérieurs de l'aldéhyde propionique, car il se produit une formation d'aldols et la formation de 1 - oxo - 2 alcoyl - 3 - arylpropène - 2 est complètement empêchée ». Or ces aldols, à notre connaissance, n'ont, jusqu'ici, pas été décrits malgré les travaux nombreux faits actuellement dans ce domaine et l'importance des fabrication d'aldéhyde α -amylcinnamique.

D'autre part, parmi les méthodes de préparation de cet aldéhyde, on opère fréquemment en milieu aqueux (et avec les meilleurs résultats). Enfin RUTOWSKI et KOROLEW eux-mêmes (*loc. cit.*) indiquent qu'ils ont obtenu ce même dérivé par la méthode de VON MILLER et KINKELIN, ce qui dément complètement l'affirmation précitée.

Récemment une série d'études et d'observations ont été décrites par plusieurs chimistes de diverses nationalités.

En décembre 1930, dans l'*American Perfumer* ⁽³¹⁾ T. BOGERT et G. POWELL ont décrit quelques aldéhydes de cette série, (α -éthylcinnamique) et surtout voisins de cette série; après avoir discuté rapidement les avantages et les inconvénients des procédés de condensation de V. MILLER et KINKELIN d'une part, de l'I. G. FARBENINDUSTRIE d'autre part, qu'ils ont employés tour à tour dans leurs essais, ils décrivent quelques dérivés substitués dans le noyau: dans la série p-méthylcinnamique (aldéhyde α -p-diméthylcinnamique et α -éthyl p-méthylcinnamique), dans la série o- et p-méthoxycinnamique (aldéhyde o-méthoxy- α -méthylcinnamique et p-méthoxy- α -méthylcinnamique; et dérivés α -éthyl-cinnamiques correspondants) et enfin de quelques dérivés obtenus par condensation du pipéronal (héliotropine) avec l'éthanal, le propanal, le butanal et l'œnanthal; ces derniers composés ont par suite la forme :



(31) Am. Perf. Déc. 1930, p. 617.

Ces auteurs déclaraient — et nous sommes sur bien des points de leur avis — que les dérivés dans lesquels le noyau benzénique est intact, sont plus intéressants, comme odeur, que les composés substitués en cette position.

Nous reviendrons ultérieurement sur ce sujet.

Peu après ces travaux, nous eûmes l'occasion de pouvoir exposer brièvement quelques résultats de nos recherches en décrivant rapidement les aldéhydes α -alcoyl-cinnamiques les plus simples, depuis l'aldéhyde α -méthylcinnamique jusqu'à l'aldéhyde α -dodécylcinnamique, au cours d'une communication à la Section Lyonnaise de la SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE (14 avril 1931).

Nous signalions comme particulièrement intéressante au point de vue pratique, l'aldéhyde α -butyl-cinnamique, possédant une odeur grasse et jasminée, susceptible d'emploi particulièrement heureux en parfumerie.

Dans le numéro de mai du *Bull. Soc. Chim.*, il était signalé que cinq chimistes russes (P. CHORYGUINE, V. ISSAGULIANTZ, E. SMOLIANINOFF, K. BOGATCHEFF et S. SKOBLIANSKY) ⁽³²⁾ venaient d'étudier les premiers termes des homologues α -alcoylés de l'aldéhyde cinnamique et ils donnaient les constantes de ces termes en y ajoutant la note odorante qu'ils avaient cru devoir leur attribuer. Nous ne sommes pas en accord complet avec eux, ainsi que nous le verrons dans un instant.

Vers la même époque, dans la *DEUTSCHE PARFUMERIE ZEITUNG*, parut une polémique entre A. RECLAIRE et A. ROSENTHAL. Ce dernier, dans une note très caractéristique ⁽³³⁾ donna des indications très précises sur la formation de l' α -amylnonylénal (œnanthylidène-œnanthal) dans la préparation de l'aldéhyde α -amylcinnamique — dérivé difficile à séparer et trop souvent mélangé à l'aldéhyde α -amylcinnamique commercial — et personnellement, nous partageons parfaitement sa manière de voir dans la façon de sérier les aldéhydes α -amyl-

(32) *Journ. Soc. Chim. Russe*, **62**, p. 2033-2038.

(33) *D. Parf. Zg.*, 1931, **1**, p. 3.

cinnamiques en se basant sur leurs propriétés physiques et plus spécialement sur leur densité et leur indice de réfraction.

M. T. BOGERT et G. POWELL reprirent le sujet le 11 février 1931 dans le « Journal of the American Chemical Society » (avril 1931) en donnant des indications sur la préparation de l'alcool α -éthyl- et de l'alcool α -amylcinnamiques, en utilisant le procédé de MEERWEIN et SCHMIDT (34).

Enfin le 19 juin 1931, dans une seconde communication à la Section Lyonnaise de la SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE, nous exposons la suite de nos recherches en décrivant la série d' α -alcoyl-furfuracroléines comprises entre l' α -méthyl- et l' α -décyl- furfuracroléine, série que nous verrons également au cours de cette étude.

Depuis cette époque, nous avons préparé également les dérivés α -alcoylcinnamiques, para-isopropyl-substitués; donc dérivés *cuminiques* comportant la chaîne α -alcoylcinnamique — et quelques autres dérivés nouveaux, à odeur intéressante, sur lesquels nous aurons, sous peu, l'occasion de revenir.

(34) Ann. 1925, 444, 221.

CHAPITRE II

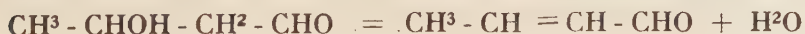
Condensation des Aldéhydes entre eux Aldolisation et Crotonisation

La condensation des aldéhydes constitue une opération très complexe; à côté de quelques cas simples, classiques, tels que l'*aldolisation*, on rencontre une multitude de cas plus compliqués. C'est ainsi que l'aldolisation est souvent suivie d'une déshydratation et ceci, parfois, dans des conditions assez difficiles à prévoir.

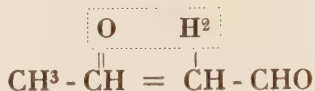
En fait, lorsque l'on condense un aldéhyde, sur lui-même, avec les précautions voulues, dans la série grasse, on obtient un *aldol* au moins avec les aldéhydes peu chargés en atomes de carbone. Ainsi que l'ont démontré V. GRIGNARD et ses Elèves, ces aldols sont d'autant plus instables que leur poids moléculaire augmente et ils ne se produisent plus dès que leur molécule atteint une douzaine d'atomes de carbone — et souvent moins.

Il se forme alors, par élimination d'eau, directement un aldéhyde éthylénique : l'aldéhyde crotonique (buténal) a donné son nom à ce phénomène communément appelé *crotonisation*.

C'est ainsi que l'aldéhyde crotonique s'obtient, soit par déshydratation du butanolal (aldol correspondant) :

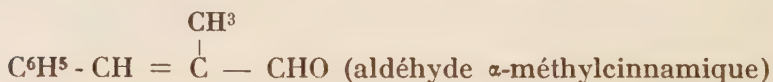


soit, simultanément, par aldolisation suivie d'une déshydratation immédiate, par condensation de 2 molécules d'éthanal à l'aide d'un agent de condensation approprié :



Dans la série aromatique, il y a lieu de distinguer les aldéhydes nucléaires dans lesquels le groupe -CHO est fixé directement sur le noyau, (tel C⁶H⁵ - CHO, benzaldéhyde; ou aldéhyde toluïque : CH³ - C⁶H⁴ - CHO) et les aldéhydes extra-nucléaires dans lesquels ce groupe fonctionnel est contenu dans la chaîne latérale. Ces derniers présentent des caractères beaucoup plus voisins de ceux des aldéhydes gras que les aldéhydes aromatiques du premier groupe.

Si l'on essaie de condenser un aldéhyde nucléaire, comme l'aldéhyde benzoïque avec un aldéhyde aliphatique, le propanal par exemple, à l'aide d'un agent approprié, on obtient, par élimination d'eau, un aldéhyde éthylénique :



La préparation de l'aldéhyde cinnamique représente le cas le plus simple d'une telle condensation :



Mais il faut noter qu'à côté de cette réaction principale, l'aldéhyde gras mis en réaction peut se condenser plus ou moins sur lui-même, selon les conditions expérimentales, pour donner soit un aldol, soit le plus fréquemment l'aldéhyde éthylénique correspondant, par élimination d'eau.

Enfin, dans une telle réaction, suivant les agents employés, on peut avoir d'autres réactions secondaires.

Ainsi la potasse, par exemple, agira plus ou moins suivant les circonstances opératoires, sur l'aldéhyde aromatique, en le décomposant, selon la réaction de Cannizaro, en alcool et acide correspondant :



Dans le cas qui nous occupe, cette réaction sera faible avec les alcalis caustiques dilués, beaucoup plus importante avec les alcalino-terreux, ainsi que nous aurons l'occasion de le voir.

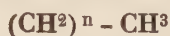
Enfin d'autres réaction secondaires, heureusement très faibles, viennent encore s'ajouter aux précédentes.

C'est ainsi que l'aldéhyde gras en excès pourra venir se fixer encore sur l'aldéhyde α -alcoylcinnamique formé et aussi sur le produit de condensation de l'aldéhyde gras sur lui-même, donnant les deux produits suivants (1) :

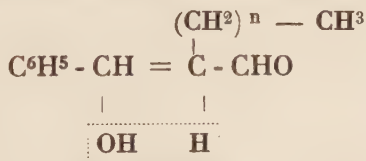


Dans les produits que nous avons eu l'occasion de préparer et que nous nous proposons de décrire aujourd'hui, nous avons rencontré, plus ou moins, toutes ces réactions.

La condensation du benzaldéhyde et des aldéhydes gras pouvait laisser espérer la formation d'aldols aromatiques, de



formule $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \overset{|}{\text{CH}} - \text{CHO}$, amenant, par déshydratation, la formation de l'aldéhyde éthylénique correspondant(1) :



De fait, ainsi que l'on pouvait s'y attendre en face d'aldols

(1) Observation de A. Rosenthal (*loc. cit.*).

(2) Hackhofer (Monatsh, 1901, **22**, 103), indique l'obtention du β -oxy- α -méthylhydrocinnamaldéhyde $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CH} - (\text{CH}_3) - \text{CHO}$, par action d'une solution concentrée de potasse sur un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et de propenal; il ajoute que ce dérivé cons-

d'une telle lourdeur moléculaire, il ne nous a pas été possible, au cours de nos travaux, d'isoler de tels produits.

Nous avons cependant opéré avec toutes les précautions voulues pour préparer ces dérivés et utilisé dans ce but, le procédé de V. GRIGNARD et J. REIF ⁽³⁾, procédé à deux phases qui donne pour l'obtention des aldols aliphatiques, d'excellents résultats.

Comme nous l'avons vu, cette méthode consiste à dissoudre les aldéhydes en jeu dans une masse appropriée de solvant, l'éther par exemple, et ajouter à cette solution une quantité suffisante de lessive alcaline (solution aqueuse).

Une agitation énergique permet une aldolisation plus facile et meilleure. L'aldol formé se dissout dans l'éther en excès et se soustrait ainsi, aussitôt, à l'action déshydratante et résinifiante de la lessive alcaline.

Bien que nous ayons eu l'occasion, au cours de ces essais, de faire varier les conditions expérimentales (durée de la condensation, concentration de la lessive alcaline, etc...), nous n'avons pu isoler que de très petites quantités d'aldéhyde éthylénique correspondant (mais pas de trace d'aldol).

Ainsi, nous avons essayé d'obtenir l'aldol mixte



par condensation de benzaldéhyde et de butanal, en solution éthérée, en présence d'une lessive sodique à 10 %, mais n'avons pu obtenir que de petites quantités d'aldéhyde α -éthylcinnamique, à côté de benzaldéhyde et de butanal inaltérés.

La condensation, ainsi opérée, en présence de deux aldéhydes de cette nature, le benzaldéhyde d'une part et un aldé-

titue une huile qui se dissocie, même par distillation au vide, en ses constituants.

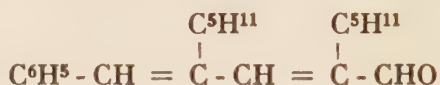
Hackhofer dit également qu'il obtient l'aldéhyde α -méthylcinnamique par chauffage à 120-130° de cet aldol avec une solution d'acétate de soude.

Dans les différentes condensations effectuées au cours de ce travail, il ne m'a pas été possible d'isoler cet aldol, j'ai toujours séparé directement l'aldéhyde éthylénique.

(3) Bull. Soc. Ch., 1907, **1**, 114.

Cannizaro a lieu également, d'une façon variable aussi, selon les conditions opératoires, mais toujours parfaitement sensible. On peut estimer qu'elle agit, en moyenne, sur 5 à 10 % du poids de benzaldéhyde mis en œuvre.

Enfin, dans les queues de distillation, généralement très faibles dans le processus opératoire que j'indiquerai, beaucoup plus importantes dans les procédés déjà décrits, nous avons pu trouver, à côté de résidus visqueux non identifiés, de petites quantités d'aldéhydes formés très probablement par la condensation d'aldéhyde α -alcoylcinnamique avec une nouvelle molécule d'aldéhyde gras, ainsi que le croit A. ROSENTHAL (4), et de la forme probable ci-contre :



Nous avons pu, d'ailleurs, supprimer presque totalement la formation de ces produits élevés, en opérant avec un léger excès de benzaldéhyde et une addition très progressive, et lente, d'aldéhyde gras, à température relativement élevée. L'aldéhyde gras arrivant dans le milieu opératoire, se condense aussitôt avec le benzaldéhyde inattaqué et ne peut ainsi, ni se condenser sur lui-même, ni avec l'aldéhyde α -alcoylcinnamique déjà formé.

(4) A. Rosenthal (*loc. cit.*).

CHAPITRE III

Préparation des Matières premières

Nous avons eu l'occasion, au cours de ce travail, d'employer d'une part le benzaldéhyde et le furfural, d'autre part, un grand nombre d'aldéhydes gras, du propanal au dodécanal (aldéhyde laurique).

BENZALDEHYDE

Le benzaldéhyde que nous avons utilisé nous a été fourni par la Société des Produits Chimiques de France; c'était un produit exempt de chlore et que nous avons soin de rectifier et vérifier avant chaque condensation.

Constantes observées :

Benzaldéhyde (commercial) : $d_{15} = 1,050$; $n_D 16,7 = 1,547$
(après purification) :

$Eb/742,5 \text{ mm.} = 178^{\circ},1 \text{ (corr)}$ $Eb/5 \text{ mm.} = 52^{\circ},5$

$d_{12^{\circ}} = 1,046$; $n_D 12 = 1,5495$

$R_m = 32,037$; calculée : $32,036$.

FURFURAL

Le furfural venait des DISTILLERIES DE MELLE ; il était soumis également à une rectification, immédiatement avant son emploi.

Constantes observées :

Furfural (bi-rectifié) : $d_{14^{\circ}} = 1,165$; $Eb. 743 \text{ mm.} = 160^{\circ}$.

$n_D 14^{\circ} = 1,5276$.

Préparation des Aldéhydes gras

La préparation des aldéhydes gras utilisés dans nos condensations est une opération assez délicate, pour les termes supérieurs en particulier, que l'on ne rencontre pas facilement à l'état de pureté, et nous allons indiquer, dans les grandes lignes, les méthodes que nous avons employées.

Nous devons ajouter que les aldéhydes octylique, nonylique, undécylique et laurique — et plus encore l'aldéhyde décyclique normal — connaissent actuellement une vogue exceptionnelle.

La littérature technique, jusqu'à ce jour, ne possède que peu d'indications précises sur ces intéressants produits et les constantes indiquées sont rares et parfois fantaisistes; c'est pourquoi nous avons cru devoir préciser les données connues en nous basant sur de nombreuses observations personnelles notées au cours de préparations régulières.

PROPANAL, BUTANAL, ISOPENTANAL

Ces trois aldéhydes ont été préparés tour à tour :

- 1° par la méthode de déshydrogénation sur le cuivre ;
- 2° par la méthode d'oxydation catalytique sur amiante argentée;
- 3° par l'oxydation chromique de l'alcool correspondant.

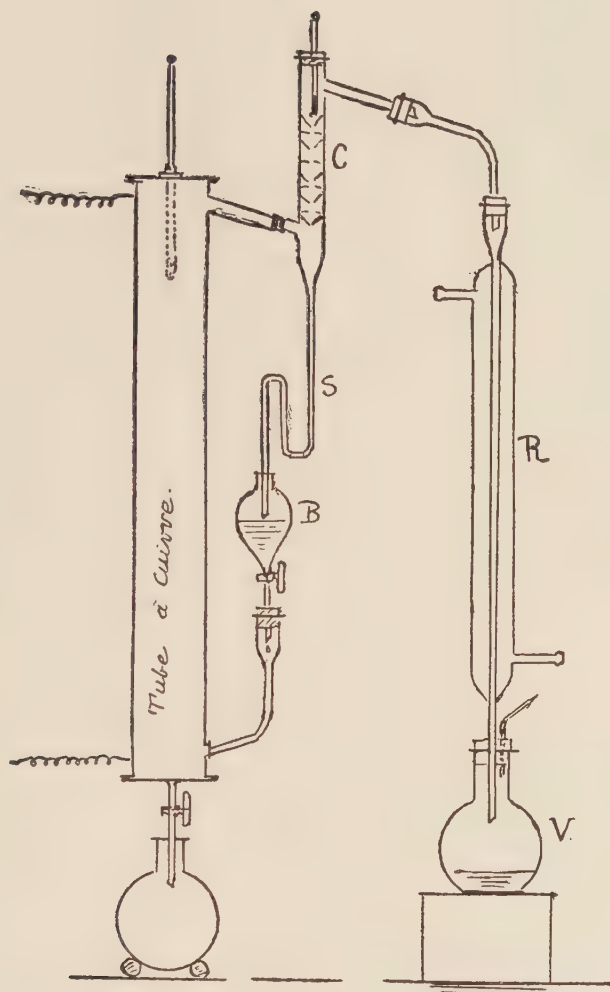
1° *Déshydrogénation sur cuivre*

Les alcools primaires, passant à l'état de vapeurs sur le cuivre réduit très divisé, selon la technique de Sabatier et Senderens (1) sont déshydrogénés en aldéhydes correspondants; la réaction est cependant limitée par l'hydrogène libéré.

L'heureuse modification apportée par Bouveault (2) a permis de beaucoup améliorer cette méthode et de la rendre pratique.

(1) C. R., **138**, 738. *Ann. chim. et phys.*, 1905, **4**, 463.

(2) Bull. Soc. Chim., 1908, **3**, 50 et 119.



Nous avons utilisé pour la préparation de nos aldéhydes, un appareil à déshydrogénation basé sur ces principes; nous y avons apporté quelques modifications de détail qui simplifient encore le procédé.

C'est ainsi que nous amenons à la vitesse désirée, l'alcool contenu dans une ampoule à robinet B, à l'aide d'une petite allonge enfoncée directement dans la partie inférieure du tube catalytique à la base de la colonne de cuivre, portée à la température voulue, (240° à 280°). Le chauffage est obtenu

à l'aide d'un enroulement en fil résistant (nichrome) traversé par le courant du secteur et réglé par un rhéostat.

Les vapeurs d'aldéhyde et d'alcool passent, à la sortie du tube, dans une colonne Vigreux C. de hauteur variable selon l'aldéhyde préparé; l'alcool condensé dans cette colonne, retombe par un tube à siphon S dans l'ampoule à robinet B; l'aldéhyde, de son côté, est condensé dans le réfrigérant R et recueilli finalement dans le vase V.

Le réglage est facile, en se basant sur la distillation de l'aldéhyde et sur la condensation de l'alcool dans la colonne. Le rhéostat permet de régler la température du tube catalytique au début de chaque opération; le robinet B. à lui seul, permet un réglage précis de la marche de l'opération.

Nous n'avons pas eu à constater personnellement les inconvénients signalés par un grand nombre d'expérimentateurs, qui ont vu leurs tubes catalyseurs à cuivre rapidement empoisonnés par des émanations diverses et les deux tubes que nous avons utilisés nous ont permis, sans ennuis et régulièrement, un assez grand nombre d'opérations très satisfaisantes.

2° *Oxydation catalytique sur amiante argentée*

Ce procédé, bien connu, a été décrit par MM. Moureu et Mignonac (3); son élégance le rend particulièrement séduisant, mais son expérimentation est plutôt délicate.

Nous avons employé tour à tour l'appareil à une masse et celui à deux masses catalytiques.

L'un et l'autre étaient constitués par un tube de quartz de 90 cm. de longueur et 45 mm. de diamètre, bobiné d'un enroulement en conducteur résistant, réglé par un rhéostat. La photo ci-jointe indique avec netteté les détails pratiques de montage de cet appareil.

Le catalyseur a été préparé selon les indications des auteurs (petits carrés de 5 mm. de côté, en carton d'amiante,

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 29.



Préparation des Aldéhydes par Oxydation catalytique sur Amiante argentée
(Procédé de Moureu et Mignonac)



Préparation par action de CO_2 sur les Dérivés Magnésiens,
de l'Acide valérique normal et de l'Acide isobutyl-acétique
(Procédé de M. V. Grignard)

imprégnés de solution de NO_3Ag à 25 %; chauffage à 110° une heure, puis légère addition de formol à 40 %, séchage à 110° , nouvelle addition de formol suivie d'une dessiccation, à trois reprises différentes; enfin calcination vers 300° dans le tube durant 3 à 4 heures).

Ce catalyseur a ensuite été placé dans le tube, en une ou deux masses, l'obturant presque complètement. Nous avons employé comme gaz oxydant, soit l'oxygène, soit l'air; mais nous avons préféré l'emploi de ce dernier, l'action de l'oxygène entraînant souvent une oxydation trop violente pouvant aller jusqu'à la carbonisation si la surveillance du tube n'est pas absolument constante.

Nous sommes d'ailleurs dans l'obligation de dire que ce procédé ne nous a pas permis, dans ces conditions opératoires, d'obtenir des rendements importants en aldéhyde; les meilleurs ont été de 35 % avec l'appareil à une masse et 45 % avec l'appareil à deux masses, dans la préparation du butanal par exemple. (Température optima $300\text{--}310^\circ$; débit d'air 500 cmc. à la minute).

Devant ces résultats, joints aux difficultés de surveillance de ces appareils et en raison du prix de revient des aldéhydes ainsi obtenus, nous avons renoncé à cette méthode de préparation.

Nous nous sommes alors adressé au vieux procédé d'oxydation chromique, tel qu'il est décrit par Freundler et Marquis. C'est celui qui nous a donné, avec le minimum de précautions et le meilleur rendement pratique, le propanal, le butanal et l'isopentanal que nous avons dû préparer.

3° Oxydation chromique

A titre d'exemple, nous indiquerons la préparation de l'isopentanal, telle qu'elle est décrite dans cet ouvrage ⁽⁴⁾ d'après les indications de Bouveault et Rousset ⁽⁵⁾.

(4) P. Freundler et R. Marquis: Manuel de trav. prat. de chim. organ. Hachette, 1908, p. 232.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1894, **11**, 300.

« Dans un ballon de 2 litres, chauffé au bain-marie, muni d'un entonnoir à robinet et communiquant à un réfrigérant descendant, on place :

Alcool isoamylique 300 gr.

On prépare dans un ballon, en refroidissant si besoin en est, un mélange de :

Eau 750 gr.

Acide sulfurique à 66° Baumé 300 gr.

Bichromate de soude pulvérisé 375 gr.

Au moyen de l'entonnoir à robinet, on introduit ce mélange par petites portions dans le ballon. Le liquide (que nous avons porté auparavant à 85° environ pour le propanol, à 90° pour le butanol et vers 100° pour l'isopentanol) entre aussitôt en ébullition et le mélange distille. On règle la vitesse de l'introduction du mélange oxydant sur celle de la distillation de l'aldéhyde. Quand tout le mélange a coulé, on chauffe encore tant qu'il distille du liquide. Le produit distillé est séparé en deux couches; une couche inférieure, aqueuse, et une couche supérieure, formée d'un mélange d'aldéhyde et d'alcool entraîné. On sépare celle-ci, on la dessèche sur l'acétate de sodium fondu pulvérisé (nous avons employé le sulfate de magnésie anhydre) et enfin on l'agite dans un flacon à large goulot avec une solution saturée de bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique se prend en une masse cristalline que l'on essore en l'exprimant dans un tissu de calicot. On passe ensuite à la presse et la combinaison ainsi débarrassée de la majeure partie de l'alcool amylique, est placée dans un ballon muni d'un réfrigérant et décomposée par l'acide sulfurique dilué (1 partie d'acide ordinaire pour 4 parties d'eau) que l'on introduit au moyen d'un entonnoir à brôme; on chauffe au bain-marie. Le liquide distillé est desséché sur du sulfate de sodium anhydre et rectifié au tube Le Bel. On prend ce qui passe de 90° à 95°. Le rendement est d'environ 60 %.

Dans plusieurs opérations nous avons opéré sur des quan-

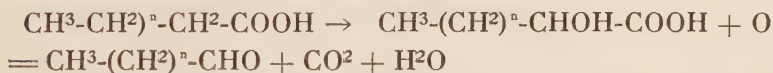
tités 3 et 4 fois supérieures à celles indiquées ci-dessus. En 2 h. 1/2 et 3 heures, l'opération était terminée.

Nous nous sommes aussi, parfois, abstenus de passer par la combinaison bisulfite de l'aldéhyde. Dans ce cas, nous desséchions sur SO^4Mg anhydre, l'aldéhyde brut qui était alors soumis à deux ou trois rectifications sévères. Les rendements que nous avons obtenus par cette méthode, ont toujours été voisins de 45 à 50 % de la théorie.

ALDEHYDE HEXYLIQUE ET CENANTHAL

L'aldéhyde héxylque servant à la préparation de l'aldéhyde α -butylcinnamique, est le produit le plus délicat que nous ayons eu à préparer dans notre étude.

Nous nous sommes adressés dans ce but à la méthode de Blaise et Guérin (6) qui consiste à préparer à partir d'un acide gras donné l' α -hydroxy-acide correspondant ; cet acide peu stable, par oxydation ménagée, donne l'aldéhyde renfermant un atome de carbone de moins :



Nous sommes partis, dans cette préparation, de l'acide œnanthique, obtenu par oxydation de l'œnanthal à l'aide d'une solution de permanganate de potassium en milieu alcalin, selon les indications de Fournier (7). Rendement 80 %.

Cet acide a été chloré par PCl^3 en chlorure d'œnanthyle $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{-COCl}$. (PE. 164-167°/748 mm.). Rendement 60 % ; bromé à son tour en chlorure de bromo-œnanthyle $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{-CHBr-COCl}$, (rendement quantitatif). Ce dérivé

(6) Guérin, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, 1123. Blaise et Guérin, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, 1202.

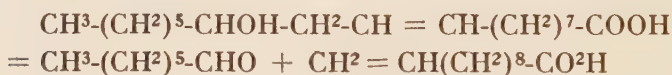
(7) Fournier, *Bull. Soc. Chim.* 1909, (4), **5**, p. 920.

a été alors transformé en acide α -bromo-œnanthique $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-CHBr-COOH}$, par chauffage vers 95° avec l'eau (rendement de 97 %). Cet acide saponifié enfin par une lessive de potasse, nous a donné avec un très bon rendement l'acide α -hydroxy-œnanthique, qu'il nous a suffi de chauffer avec un mélange de bioxyde de manganèse (1 partie) et d'acide sulfurique à 25 % (3 parties) pour obtenir finalement l'aldéhyde héxylque.

Cet aldéhyde a été purifié selon les procédés habituels.

Il se présente sous forme d'un liquide mobile, à odeur forte, assez agréable, bouillant à $126\text{-}127^\circ/750\text{ mm.}$; $d_{14}^{20} = 0,823$; $n_D^{14} = 1,4080$.

L'œnanthal, aldéhyde heptylique normal, a été préparé dans les laboratoires des *Etablissements DESCOLLONGES FRÈRES*, selon la technique connue, par distillation pyrogénée de l'huile de ricin. On sait que cette huile est formée presque exclusivement (80-82 %) d'acide ricinoléique: $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^3$, à l'état de glycérade, se dissociant par action de la chaleur en acide undécylénique et œnanthal :



On peut estimer, industriellement, que 100 kg. d'huile de ricin de bonne qualité, donnent par distillation, de 9 à 10 kg. d'œnanthal et 8 % environ d'acide undécylénique, à l'état de pureté.

L'aldéhyde obtenu, après rectification, a été purifié par combinaison bisulfite, puis rectifié à nouveau sous la pression ordinaire. C'est un liquide mobile, à odeur pénétrante et assez agréable : PE. $152^\circ/750\text{ mm.}$; D. $15^\circ/15^\circ = 0,823$; $n_D^{14} = 1,4156$.

Aldéhydes aliphatiques élevés

Aldéhyde heptylique N.... (Oenanthal)	Eb. 750 m/m=152°	D 15°/15°=0,8226 D 22°/4°=0,8203	nD20°=1,4156
Aldéhyde octylique N.....	Eb. 2 1/4 m/m=40°		nD22°=1,41911
Aldéhyde nonylique N....Eb. 2 m/m=49°5, Eb. 3 m/m=56°		D 22°/4°=0,8215	nD22°=1,42291
Aldéhyde décyclique N.....	Eb. 2 1/4 m/m=71°	D 19°5/4°=0,8251	nD21°5=1,42731
Aldéhyde undécyclique N...	Eb. 2 1/4 m/m=81°	D 15°/4°=0,833	nD14°=1,4355
Aldéhyde undécylénique...	Eb. 2 3/4 m/m=91°-92°	D 22°/4°=0,840	nD22°=1,44175
Aldéhyde dodécyclique N... (Ald. laurique)	Eb. 3 m/m=98°	D 22°/4°=0,8268, PF.+24°	nD22°=1,43400
Aldéhyde tétradécyclique N. (Aldéhyde myristique).	Eb. 3 1/2 m/m=115°	D 22°5/4°=0,827, PF.+30°	nD23°=1,4382

Aldéhydes aliphatiques élevés

I. — ALDEHYDES OCTYLIQUE, NONYLIQUE, DECYLIQUE ET LAURIQUE

ALDÉHYDES C⁸, C¹⁰ et C¹² : Ces aldéhydes qui connaissent actuellement une grande faveur en parfumerie, ont été préparés par déshydrogénation des alcools correspondants, obtenus eux-mêmes en réduisant par le sodium et l'alcool absolu, les éthers éthyliques ou méthyliques des acides capryliques (C⁸), caprique (C¹⁰) et laurique (C¹²).

Ces acides existent dans la proportion approximative de 6 %, 5 % et 45 % dans l'huile de coprah, à l'état de glycérides.

Nous avons donc obtenu ces acides gras par saponification des glycérides précités; puis nous avons préparé les éthers de ces acides, qui ont été rectifiés avec le plus grand soin. Ces éthers à l'état de pureté, ont été réduits selon le procédé de Bouveault et Blanc (8) en les alcools correspondants, qui ont été purifiés et rectifiés.

Voici les constantes observées de ces alcools à l'état de pureté :

Alcool octylique normal : CH³-(CH²)⁶-CH²OH :

PE. 3 mm.: 73°; d 16°/15°=0,834; nD 14°=1,4342;

Alcool décylique N : CH³-(CH²)⁸-CH²OH :

PE. 2 mm. 1/2 : 88°5; d 14°/15°=0,835; nD 14°2=1,4413;

Alcool laurique : CH³-(CH²)¹⁰-CH²OH :

PE. 2 mm.: 115°5 (corr.); d 25°/15°=0,8258;

nD 25°=1,4414; PF.+24°.

Nous avons enfin déshydrogéné ces alcools sur cuivre réduit dans le tube décrit il y a un instant, mais en utilisant une pression réduite (6 à 8 mm. de Hg. environ). La température observée était comprise entre 280° et 320°.

Nous avons obtenu assez régulièrement les aldéhydes correspondants avec des rendements de 35 à 45 %.

(8) *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 666.

Constantes observées des aldéhydes octylique, décylrique et laurique :

Aldéhyde C⁸ normal : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^6\text{-CHO}$

PE. 3 mm.: 43°; d 22°/15°=0,8203; nD 22°=1,41911

Aldéhyde C¹⁰ normal : $\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}^8\text{-CHO}$

PE. 2 mm. 1/4: 71°; PE. 3 mm.: 77°; d 19°5/15°=0,8251;
nD 21°,5=1,42731

Aldéhyde C¹² normal : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^{10}\text{-CHO}$

PE. 3 mm.: 98°; PF.+24°; d 22°/15°=0,8268;
nD 22°=1,4340.

Nous avons également préparé ces aldéhydes par catalyse des acides correspondants en présence d'un excès d'acide formique, sur oxyde manganoux ou oxyde de titane (9) vers 380° et 400°. Les rendements, satisfaisants parfois, restent cependant trop variables sans raison apparente, et nous avons préféré revenir à la déshydrogénation sur cuivre.

ALDÉHYDE NONYLIQUE : Nous avons préparé cet aldéhyde à partir de l'acide pélargonique, obtenu lui-même par coupure, sous l'influence de la potasse fondue, de l'acide undécylénique (10).

L'acide undécylénique, obtenu à côté de l'œnanthal dans la distillation sèche de l'huile de ricin, est purifié par transformation en son sel de Na; régénéré à l'aide d'un acide minéral et rectifié au vide.

L'acide, ainsi purifié, est chauffé en agitant continuellement avec 2 fois son poids de lessive de potasse à 50 %; la masse se boursoufle et demande alors une surveillance constante; après 5 heures de chauffage régulier, le produit forme une bouillie noire et épaisse qui est dissoute avec précaution dans un peu d'eau, puis acidifiée franchement à l'acide sulfurique. Il se sépare une couche noire d'acide pélargonique brut, qui est lavé puis rectifié au vide. Cet acide se présente sous forme

(9) Sabatier et Mailhe, C. R. 1912, **154**, 561.

(10) Krafft, Ber. 1882, **15**, 1691.

d'un liquide incolore à odeur particulière ; il distille vers 130°/8 mm. Rendement 40 % du poids de l'acide undécylénique traité. On récupère également une petite quantité d'acide undécylénique non attaqué, qui peut servir ultérieurement à une nouvelle opération.

La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



L'acide pélargonique est alors éthérifié en son éther méthylique (PE: 214°/755; d 17°=0,864) qui est, après rectifications, réduit selon la méthode de Bouveault et Blanc ⁽¹¹⁾ en alcool nonylique normal.

Cet alcool constitue un liquide incolore, mobile, à odeur assez agréable, distillant à 98-99°/10 mm. 5; d 17°=0,831; nD 16°,5=1,4352. Le rendement en alcool est plutôt faible, il oscille entre 40 et 50 % du poids de l'éther mis en jeu.

L'alcool nonylique est enfin déshydrogéné sur cuivre, sous pression réduite, ainsi que nous l'avons indiqué. On obtient finalement, après purification bisulfite et rectification, 25 à 30 % d'aldéhyde nonylique normal pur, liquide incolore et mobile, à puissante odeur, de note un peu orangée. PE 53°/2,5 mm.; d 18°=0,824; nD 22°=1,4229.

II. — ALDEHYDE UNDECYLIQUE ET ALDEHYDE UNDECYLENIQUE

La catalyse sur oxyde de titane de l'acide undécylénique pur, en présence d'un excès d'acide formique, donne avec un rendement assez peu satisfaisant, l'aldéhyde undécylénique brut; la purification de ce produit est assez difficile; il est nécessaire pour cela de passer par sa combinaison bisulfite, précédée et suivie de rectifications serrées.

Cet aldéhyde constitue un liquide à odeur spéciale très puissante, dont les caractéristiques sont les suivantes :

(11) *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 666.

PE : 91° à $92^{\circ}/2,75$ mm.; $d_{20^{\circ}} = 0,841$; $n_D 22^{\circ} = 1,4417$.

J'ai, d'autre part, préparé l'aldéhyde undécylique normal, soit en faisant passer sur cuivre et sous pression réduite, l'alcool undécylénique à l'état de vapeur, soit, de préférence, en employant le processus suivant :

L'acide undécylénique purifié (Eb.: $161^{\circ}/9$ mm.) est transformé, par chauffage avec l'alcool éthylique et le cinquième de son poids d'acide sulfurique à 66° , en son éther éthylique.

L'undécylénate d'éthyle, liquide à odeur fruitée agréable, distille à $107^{\circ}/108^{\circ}/3$ mm.; $d_{20^{\circ}} = 0,874$; $n_D 21^{\circ} = 1,4386$.

Cet éther, ainsi que Darzens l'a indiqué ⁽¹²⁾, est hydrogéné sur nickel vers 200° et donne, dans de très bonnes conditions, l'undécylate d'éthyle, liquide à odeur encore plus fruitée que l'éther non saturé et distillant vers $106^{\circ}/3$ mm.; $d_{18^{\circ}5} = 0,864$; $n_D 20^{\circ}5 = 1,4292$.

Cet éther est transformé avec un bon rendement (près de 60 %) en alcool undécylique normal.

Cet alcool, catalysé sur cuivre et traité comme précédemment, donne l'aldéhyde undécylique normal.

Ce dérivé constitue un liquide mobile, incolore, à odeur pénétrante assez agréable, pour lequel nous avons observé les constantes suivantes :

PE: $83-84^{\circ}/2$ mm. $1/2$; $d_{17^{\circ}} = 0,8315$; $n_{22^{\circ},2} = 1,4323$.

(12) Darzens, C. R. 1905, **140**, 152.

DEUXIEME PARTIE

Préparation et étude des Aldéhydes α -Alcoylcinnamiques

CHAPITRE PREMIER

Préparation des Aldéhydes α -Alcoylcinnamiques

I) Généralités sur les méthodes d'obtention utilisables

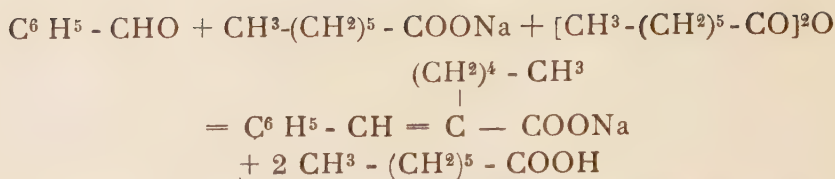
Il n'existe jusqu'ici que peu de procédés permettant la préparation pratique des aldéhydes α -alcoylcinnamiques.

Parmi les méthodes les plus simples, qu'il nous a semblé devoir examiner plus spécialement, nous avons pu étudier les trois modes d'obtention suivants :

Nous avons essayé tout d'abord la réaction de Perkin en condensant le benzaldéhyde, l'anhydride œnanthique et l'heptylate de sodium, en autoclave, sous pression et à haute température, afin de préparer l'acide α -amylcinnamique.

Nous avons obtenu cet acide avec un très mauvais rendement; il est, en outre, difficile à séparer de dérivés colorés et malodorants provenant de la résinification des produits employés.

La condensation peut s'énoncer ainsi :



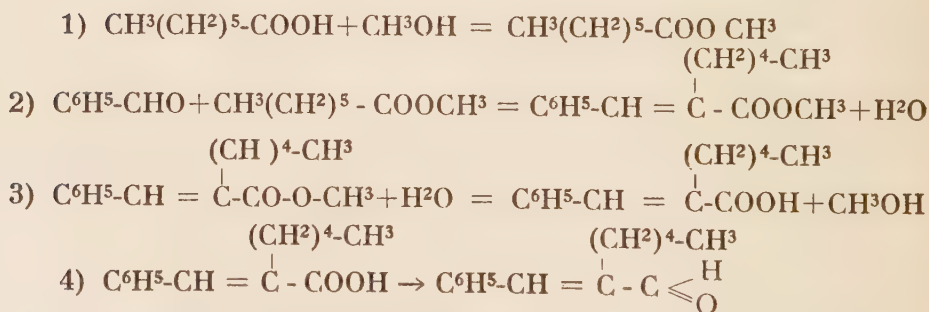
Cette méthode inapplicable en pratique, constitue donc, tout simplement, un mode de formation.

Nous avons ensuite employé la synthèse des éthers-sels non saturés de Claisen, qui nous a donné de meilleurs résultats; mais là encore, on ne peut voir une méthode de préparation réellement pratique.

Nous avons pu obtenir l'acide α -amylcinnamique, par exemple, en condensant en présence de sodium, le benzaldéhyde et l'heptylate de méthyle sec; l'Amylcinnamate de méthyle obtenu, nous a donné après saponification l'acide α -amylcinnamique, solide blanc; cet acide (PE 2 mm.: 166°) catalysé sur oxyde manganoux, vers 400°, avec l'acide formique (1), nous a permis d'obtenir avec un rendement assez faible, l'aldéhyde α -amylcinnamique.

Cet aldéhyde, ainsi préparé, est souillé cependant d'impuretés malodorantes, formées au cours de son passage dans le tube catalyseur.

Voici le processus de cette réaction :



Nous avons enfin étudié le troisième procédé de préparation

(1) Sabatier et Mailhe, C. R. 1912, **154**, 561.

réactions secondaires et d'obtenir immédiatement, avec un excellent rendement, un aldéhyde de pureté extrêmement satisfaisante.

II) Méthodes de préparation employées

Nous avons donc employé plus particulièrement pour l'obtention de nos dérivés la troisième méthode que nous venons d'examiner : Condensation d'un aldéhyde gras avec un aldéhyde aromatique en présence d'un alcali.

Trois sortes de condensation pouvaient, dans cette méthode, être envisagées :

1° La condensation de ces aldéhydes en milieu aqueux, ou hydroalcoolique renfermant peu d'alcool.

2° La condensation en milieu hétérogène absolu, réalisant une extraction continue, selon le processus utilisé par V. Grignard et ses élèves ⁽²⁾ pour la préparation des aldols (milieu étheré et lessive alcaline).

3° La condensation en milieu alcoolique (telle que la revendique l'I. G. Aktien Gesellschaft).

Cette firme préconise comme agent de condensation la potasse.

Nous avons étudié les trois condensations ci-dessus et nous avons pu, d'après ces observations, aboutir aux conclusions suivantes :

Le premier procédé, que nous appellerons procédé de Von Miller et Kinkelin, donne des rendements plutôt faibles; nous verrons qu'en modifiant les conditions opératoires, on peut cependant, dans le procédé amélioré que nous indiquerons plus loin, arriver à des résultats excellents.

(2) V. Grignard, Reif et Abelman, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, **1**, 114. Thèse Abelman, Lyon.

Le second procédé ne nous a pas permis d'obtenir de rendements élevés, au moins dans cette série de préparations.

Le troisième procédé, que nous appellerons modification de l'I. G. (et qui a été utilisé tout récemment par Bogert et Powell ⁽³⁾), donne d'assez bons résultats, mais qui, dans nos essais, ont été inférieurs — surtout dans les termes à chaîne α -substituée, en C⁴, C⁵, C⁶ — à ceux obtenus par notre processus. Les portions de queues et résidus y sont particulièrement importantes; la réaction de Cannizaro y prend également une grande part.

Nous devons citer, pour la parfaite compréhension de ces indications, le processus opératoire employé par Von Miller et Kinkelin d'une part (méthode de condensation hydro-alcoolique) et celui indiqué par l'I.G. dans son brevet précité, d'autre part (méthode de condensation en milieu alcoolique).

Nous verrons ensuite le procédé que nous avons été amenés à utiliser.

« On dissout, d'après Von Miller et Kinkelin ⁽⁴⁾ 100 grs. de benzaldéhyde dans 1 litre d'alcool et 5 litres d'eau et on ajoute 70 gr. de lessive de soude à 10 %, ainsi que 58 gr. de propanal; on laisse en contact 24 heures; puis on neutralise avec l'acide acétique étendu, extrait à l'éther et fractionne au vide. On purifie l'aldéhyde obtenu par sa combinaison bisulfite traitée ensuite par une lessive de soude pour la régénération de l'aldéhyde. »

Ce procédé revient en définitive à une condensation en présence d'alcool à 20 % environ, utilisant une lessive sodique comme agent réactionnel et laissant en contact, simplement, sans agitation, les aldéhydes à condenser.

Quant à l'I. G. Farbenindustrie Gesellschaft, elle préconise la modification que décrit à peu près dans ces termes son brevet français ⁽⁵⁾ :

(3) Bogert et Powell (*loc. cit.*).

(4) Ber. 1886, **19**, 526.

(5) I. G. Farbenindustrie, B. F. n° 628739 (1927).

« Pour obtenir l'aldéhyde α -méthylcinnamique, on fait couler goutte à goutte, en 5 heures, et vers $+10^{\circ}$ C., 100 parties de propanal dans 250 parties de benzaldéhyde en dissolution dans 380 parties d'alcool sec, contenant 15 parties de potasse caustique. Après neutralisation par l'acide acétique et rectification, on obtient l'aldéhyde α -méthylcinnamique.

Même processus pour l'aldéhyde α -éthylcinnamique, en utilisant 235 parties de benzaldéhyde et 100 parties de butanal, en présence de 350 parties d'alcool à 95° et 15 parties de KOH 80 % de rendement. »

Ce procédé pouvait « a priori » — en le comparant à la méthode hydroalcoolique de Von Miller — paraître assez intéressant; le volume réactionnel étant moindre (30 fois moins de liquide condensant) et le rendement nettement supérieur.

Après avoir tenté de nombreux essais avec l'un et l'autre de ces procédés et après avoir, de plus, utilisé des milieux hydroalcooliques de richesse variable et plus ou moins chargés d'alcalis, dans des conditions de température méthodiquement modifiés, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant, qui nous a donné à tous points de vue des résultats nettement supérieurs.

Le rendement a toujours été plus élevé que celui obtenu par les procédés les plus avantageux; l'aldéhyde obtenu est très pur dès la première rectification, les réactions secondaires étant aussi réduites que possible.

Nous utilisons pour cela une simple lessive potassique (ou sodique) diluée, en solution aqueuse, sans aucune addition d'alcool ou autre diluant.

Dans cette lessive, qui est portée à une température assez élevée, variable pour chaque aldéhyde, mais voisine (pour les premiers termes) du point d'ébullition, nous ajoutons d'un seul coup le benzaldéhyde.

Cette opération se fait dans un ballon de 3 litres (à 3 tubulures) muni d'un agitateur à palette hélicoïdale très efficace. Cet agitateur hermétique, à fermeture de mercure, est amené

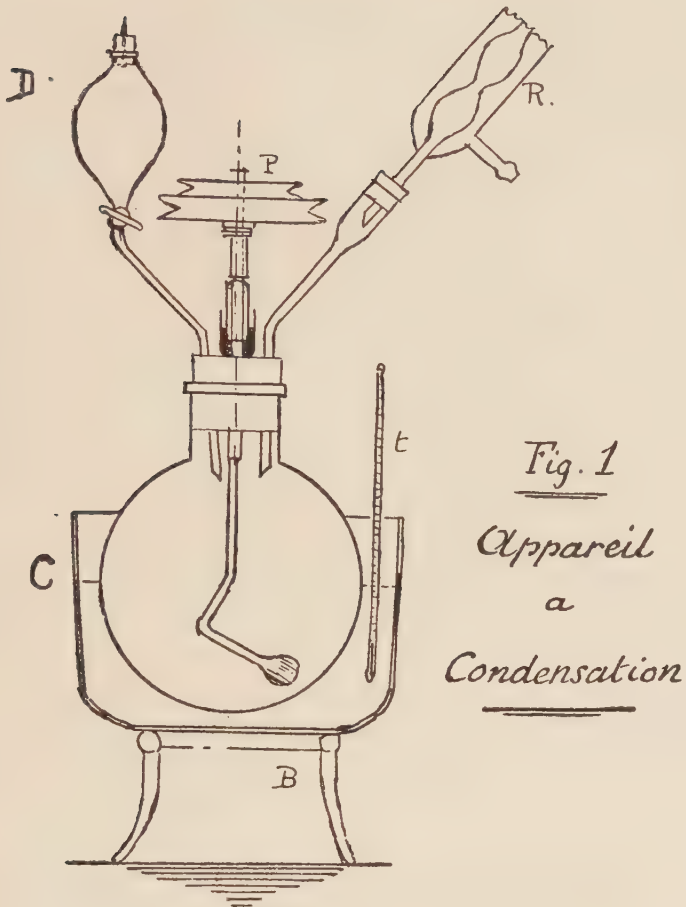


Fig. 1
Appareil
a
Condensation

à une rotation très rapide (600 à 800 tours à la minute) grâce à un petit moteur électrique; un démultiplicateur simple et des poulies appropriées permettent d'obtenir la vitesse de rotation la plus convenable.

Le ballon est plongé dans une capsule de cuivre (C) constituant un bain-marie dont on peut régler avec facilité la température au moyen d'un bec Bunsen B et d'un thermomètre t.

Les deux tubulures du ballon sont garnies, l'une d'un réfri-

gérant à reflux surmonté lui-même d'une boule à Brome ; l'autre d'un thermomètre permettant de suivre la température de la masse des réactifs.

Dès l'introduction de la lessive alcaline dans le ballon, nous mettons en marche l'agitateur (dont la palette est courbée obliquement et présente de ce fait une incidence suffisante pour provoquer un violent courant descendant dans la masse liquide); nous ajoutons le benzaldéhyde et amenons rapidement le liquide à la température désirée.

A partir de ce moment nous faisons tomber goutte à goutte l'aldéhyde gras (6) dans la masse violemment agitée et maintenue à la température voulue; cette addition varie de 7 heures à 9 heures. Après ce temps, nous complétons la condensation en laissant tourner 2 heures encore, tout en élevant légèrement la température.

La réaction est pratiquement terminée (on peut s'en apercevoir d'une façon bien simple : en enlevant le thermomètre, on remarque à ce moment que l'odeur caractéristique de l'aldéhyde gras employé a pratiquement disparu).

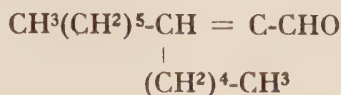
On refroidit ensuite la masse en faisant passer un courant d'eau froide dans la capsule C; on verse alors dans un séparateur et décante les eaux alcalines contenant un peu de benzoate de sodium.

La couche huileuse, jaune ou rougeâtre, est lavée à trois reprises à l'eau tiède (les eaux n'ont pas besoin pratiquement d'être reprises par l'éther, en raison du peu de solubilité dans l'eau de ces aldéhydes). Lorsque ces eaux sont bien neutres, la couche huileuse décantée est séchée sur sulfate de soude ou sulfate de magnésie, puis distillée au vide. (Avec les premiers termes on peut commencer la distillation à la pression ordinaire afin de récupérer s'il y a lieu, le peu d'aldéhyde gras qui n'aurait pas réagi.)

On récupère un peu de benzaldéhyde (nous utilisons tou-

(6) Pour 1 mol. gr. d'aldéhyde gras mis en jeu, il est avantageux d'utiliser 1,4 à 1,5 mol. gr. de benzaldéhyde.

jours un excès de ce produit dans toutes ces condensations); ensuite distillent quelques têtes formées de très petites quantités d'alcool benzylique et, pour les termes en C¹³, C¹⁴, C¹⁵ et C¹⁶ en particulier, des portions infimes d'aldéhyde gras condensé sur lui-même, tel l'œnanthylidène-œnanthal :



dans le cas de l'aldéhyde α -amylcinnamique.

On obtient alors une fraction de cœur généralement très importante et de grande pureté, qui constitue la majeure partie de l'aldéhyde brut. De très petites quantités de queues passent en fin de distillation; le résidu est, de même, peu important — souvent négligeable. — C'est ainsi que dans la préparation d'aldéhyde α -méthylcinnamique on obtient 70 % de cœur passant dans un degré d'intervalle, à côté de petites quantités de têtes (5 %) et 6 % environ de résines.

Pour l'aldéhyde α -éthylcinnamique, la marche est identique; le résidu est moindre (2 à 3 %).

L'aldéhyde α -amylcinnamique s'obtient avec un rendement du même ordre; en dehors du benzaldéhyde récupéré, on n'obtient que des quantités infimes d'impuretés et un résidu négligeable.

Dans nos essais effectués en milieu alcoolique, nous ne pouvons pas nous féliciter d'avoir obtenu des résultats aussi satisfaisants (nous avons eu, en effet, 10 à 15 % d'amylnonylénal et 20 % environ de résidu indistillable).

L'aldéhyde α -hexylcinnamique et ses homologues supérieurs, ont été préparés de la même façon et dans des conditions très favorables. Et là encore le procédé nous a donné des produits très purs dans des conditions de rendement remarquables.

Comme nous le verrons par la suite, la *lessive de potasse* donne les meilleurs résultats comme agent de condensation.

La *soude* peut cependant s'employer dans quelques cas; elle entraîne cependant une perte de rendement et a, dans nos essais, provoqué une résinification plus importante.

Nous avons aussi essayé les *alcalino-terreux*; mais sans obtenir de résultat intéressant.

C'est ainsi que la *baryte* condense très difficilement, même en solution très concentrée, les aldéhydes dont nous nous occupons; il se forme, à côté de petites quantités d'aldéhydes cherchés (5 à 10 %), une masse importante de produits secondaires, parmi lesquels domine l'acide benzoïque et l'alcool benzylique; quant à l'*eau de chaux*, elle agit d'une façon moins sensible encore, les constituants se retrouvant à peu près inaltérés en fin d'opération.

III. — Facteurs susceptibles de faire varier la marche de ces condensations

Comme nous l'avons vu dans un précédent chapitre, trois facteurs principaux sont susceptibles de faire varier la marche de ces condensations, dans le sens désiré. Ce sont, par ordre d'importance :

- 1° *La nature et la concentration du catalyseur;*
- 2° *La température observée durant l'opération;*
- 3° *La durée de la condensation.*

A ces facteurs d'importance capitale, viennent s'en ajouter d'autres, dont l'influence est encore considérable.

Ce sont :

- 4° *La nature du solvant utilisé;*
- 5° *La vitesse d'addition des aldéhydes dans la masse réactionnelle;*
- 6° *L'efficacité de l'agitation.*

1° NATURE ET CONCENTRATION DU CATALYSEUR. — Ainsi que nous l'avons indiqué, la *potasse* nous a donné dans tous nos essais, les meilleurs résultats. Son efficacité augmente avec sa pureté et nos meilleurs rendements ont été obtenus avec des lessives de potasse électrolytiques.

La concentration de la lessive employée est importante; les meilleurs rendements que nous avons observés ont été obtenus en utilisant une lessive potassique renfermant environ 3 % de KOH. Des teneurs plus élevées entraînent une augmentation de la résinification, ainsi qu'une formation plus abondante de sous-produits. Au contraire, une teneur inférieure à 2 % provoque un retard dans la condensation et aussi un abaissement du rendement.

La soude est moins avantageuse que la potasse, elle donne néanmoins des résultats acceptables, si elle est pure, et si l'on observe les indications que nous venons d'énumérer.

Par contre, la baryte, la strontiane et la chaux ne provoquent qu'une réaction assez peu importante et de plus, dirigée dans un sens défavorable (réaction de Cannizaro).

2° TEMPÉRATURE. -- Des observations systématiques que nous avons pu faire en ce sens, il résulte que, toutes choses égales d'ailleurs, la condensation est favorisée par une température élevée. C'est ainsi que, pour l'aldéhyde α -amylcinnamique, nous avons pu noter les résultats suivants :

Dans l'opération maintenue à 0° : condensation à peine sensible, laissant les composants à peu près inaltérés et donnant environ 5 % du rendement théorique en aldéhyde cherché.

A 20°,		le rendement passe à 10 % du rendement théorique		
A 35°,	»	»	15 %	»
A 50°,	»	s'élève à 21 %	»	»
A 70°,	»	»	43 %	»
A 85°,	»	»	55 %	»
A 90°,	»	»	59 %	»
A 92-94°,	»	»	72 %	»

Il est donc avantageux d'utiliser une température aussi élevée que le permettent les conditions opératoires.

3° DURÉE DE LA CONDENSATION. — Pour obtenir les meilleurs résultats, nous avons remarqué qu'il était utile de prolonger, autant que possible, la durée de la condensation; 8 heures au

minimum paraissent nécessaires dans les conditions que nous avons citées; plus de 12 heures au contraire, ne semblent plus amener d'amélioration sensible dans les rendements (sauf dans certains cas particuliers).

4° NATURE DU SOLVANT. — L'eau semble être le meilleur véhicule de l'agent de condensation. Le mélange hydro-alcoolique ne présente aucun avantage spécial et l'alcool lui-même (éthanol ou butanol) provoque au contraire, dans bien des cas, une résinification plus avancée et des réactions secondaires plus importantes.

5° MODE ET VITESSE D'ADDITION DES ALDÉHYDES EN JEU. — Il résulte aussi de nos essais que le mode d'addition le plus avantageux consiste à faire couler peu à peu l'aldéhyde gras dans la masse réactionnelle. Cette addition doit être *lente et progressive*, surtout vers la fin de l'opération.

Nous avons remarqué que, lorsqu'on ajoute très lentement (goutte à goutte) l'aldéhyde gras, dans la masse réactionnelle contenant un excès d'aldéhyde aromatique, la tendance à la condensation du premier avec ce dernier dépasse sa tendance à se condenser sur lui-même.

En fait, si l'on observe ces conditions, en diminuant encore la vitesse d'écoulement de l'aldéhyde gras au fur et à mesure que l'opération se poursuit, on n'obtient pratiquement pas de condensation de l'aldéhyde aliphatique sur lui-même, qui, dans d'autres conditions devient au contraire fort importante, au détriment de la pureté et du rendement.

6° EFFICACITÉ DE L'AGITATION. — L'agitation a, enfin, une grande influence sur la marche de l'opération; les meilleurs résultats que nous avons observés ont été obtenus avec une agitation ininterrompue et extrêmement rapide (1).

C'est pourquoi nous avons employé, constamment, des agitateurs mus par un petit moteur électrique et tournant à des vitesses de l'ordre de 600 à 700 tours à la minute.

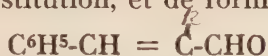
(1) Ce fait avait été déjà, comme nous l'avons vu, signalé par MM. V. GRIGNARD et J. REIF.

CHAPITRE II

Etude de quelques Aldéhydes

α - Alcoylcinnamiques

Nous allons étudier tout d'abord les aldéhydes α -alcoylcinnamiques les plus simples, comportant le noyau benzénique sans aucune substitution, et de formule générale :



Je citerai tout d'abord les aldéhydes à chaîne α -alcoyl-substituée normale, depuis l'aldéhyde α -méthyl, jusqu'à l'aldéhyde α -décylcinnamique.

Je décrirai ensuite quelques aldéhydes comportant une chaîne α -iso-alcoylsubstituée; ainsi qu'un dérivé comportant une liaison éthylénique sur une chaîne normale (aldéhyde α -nonénylcinnamique).

Tous ces dérivés se présentent sous la forme de liquides jaunes, plus ou moins mobiles, mais en général assez fluides, possédant une odeur caractéristique spéciale, surtout dans les premiers termes.

Parmi ces aldéhydes, ainsi que j'ai eu l'occasion de le préciser, quelques-uns ont été déjà décrits. C'est ainsi que l'aldéhyde α -méthylcinnamique et son homologue supérieur, l'aldéhyde α -éthylcinnamique ont été préparés, plusieurs fois, par différents auteurs; l'aldéhyde α -amylcinnamique est, de son côté, devenu un produit classique; l'aldéhyde α -isopropylcinnamique a été sommairement décrit dans un brevet de

l'I.G. (1); enfin dernièrement l'aldéhyde α -hexylcinnamique a été signalé à son tour (2).

J'ai repris l'étude systématique de toute cette série; j'ai opéré presque toujours sur des quantités importantes de matières premières qui m'ont permis des déterminations plus faciles et plus sûres et je citerai mes observations personnelles, sur des produits de purification très poussée, sans revenir sur les observations antérieures, parfois un peu différentes.

PRODUITS D'IDENTIFICATION

J'ai préparé l'*oxime*, la *phénylhydrazone* ou la *semi-carbazone* de chacun de ces aldéhydes, d'après les indications générales suivantes :

OXIMES. — Les *oximes* ont été obtenues en utilisant la méthode suivante :

A quelques grammes d'aldéhyde dissous dans 5 à 6 fois leur volume d'alcool, on ajoute, à froid, un mélange formé de 1 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 partie 1/2 de soude caustique pure, dissoutes dans 3 parties 1/2 d'eau distillée.

On verse un léger excès de ce mélange, pour être sûr de transformer tout l'aldéhyde mis en jeu; on agite à froid; on laisse reposer 12 à 18 heures. On verse alors dans un excès d'eau (7 fois environ le volume de la masse) auquel on ajoute, en agitant, un peu d'acide acétique cristallisable (1 1/2 poids de NaOH).

L'oxime précipite aussitôt; on la lave à l'eau distillée, la sèche et la purifie par cristallisations dans un solvant organique.

PHÉNYLHYDRAZONES. — Ces dérivés n'ont pas été obtenus facilement et nous n'avons pu les préparer que dans des con-

(1) I. G. Farbenindustrie, B. F. n° 628739 (1927).

(2) *Journ. Soc. Chim. Russe*, **62**, 2033.

ditions peu favorables. Ils s'altèrent très rapidement et leur décomposition ne permet pas d'observations assez sûres.

J'ai obtenu les *phénylhydrazones* décrits, en employant la méthode classique :

Dans 2 gr. d'aldéhyde dissous dans 12 cm. d'alcool, on verse avec précaution un mélange de 2 gr. de phénylhydrazine et 4 gr. d'acide acétique cristallisable, on agite; la précipitation est souvent rapide, même à froid; on chauffe si besoin est. Après repos et essorage, on purifie dans l'alcool bouillant.

SEMI-CARBAZONES. — J'ai obtenu ces dérivés sous forme de produits bien cristallisés et faciles à purifier, en ajoutant 2 gr. d'aldéhyde dissous dans 2 fois son poids d'alcool éthylique, à un mélange de 2 gr. 1/2 de chlorhydrate de semi-carbazide et 3 gr. d'acétate de soude cristallisé, dissous dans 6 gr. d'eau.

La prise en masse, après agitation, est le plus souvent rapide. On lave à l'eau; sèche, puis purifie par dissolution dans l'alcool bouillant ou le benzène.

Les *semi-carbazones* m'ont permis la préparation de dérivés caractéristiques d'aldéhydes, qui ne donnaient pas avec l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine de produits bien cristallisés; j'ai pu en particulier, préparer à l'état de pureté les semi-carbazones de tous les aldéhydes supérieurs α -alcoyl-substitués de la furfuracroléine, dont les autres produits d'identification ne pouvaient être préparés d'une façon acceptable, en raison de leur instabilité et des difficultés de leur cristallisation.

ALDEHYDE CINNAMIQUE



(β -Phényl-acroléine)

Je ne citerai cet aldéhyde que parce qu'il constitue le pre-

mier terme de la série que je vais maintenant décrire; il m'a paru utile de pouvoir comparer ses constantes avec celles de ses homologues supérieurs.

Voici les caractéristiques que j'ai pu observer sur des aldéhydes cinnamiques de purification très poussée :

PE. 6 mm.: 106°; d 15°5/15° = 1,0570; nD 17° = 1,6223.

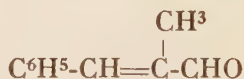
Rm. 44,05; calculée 39,70.

Semi-carbazone :

$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CH=N-NH CO-NH}^2$ PF. 209-210.

Il est intéressant de noter que l'exaltation considérable de cet aldéhyde a sensiblement la même valeur que celle des homologues que je vais maintenant étudier.

ALDEHYDE α -METHYL-CINNAMIQUE



(α -Méthyl β -Phénylacroléine)

J'ai préparé cet aldéhyde par les trois méthodes que j'ai indiquées précédemment, à savoir :

1° en milieu hydroalcoolique (procédé de Von Miller et Kinkelin);

2° en milieu alcoolique (procédé dit de l'I. G.);

3° en milieu aqueux, selon mon procédé de préparation.

La première méthode donne un rendement bien inférieur à celui des deux autres (25 à 30 % de la théorie).

En utilisant mon procédé, j'ai pu au contraire obtenir, en produit pur, un rendement d'environ 80 %; la température étant maintenue entre 45° et 48°, c'est-à-dire au voisinage du point d'ébullition du propanal.

L'aldéhyde α -méthylcinnamique se présente sous la forme d'un liquide jaune (3), à odeur de Cannelle un peu adoucie, dont le point d'ébullition est de 95°5, sous 2 mm. 1/2, et 105°, sous 4 mm. 1/2.

Il possède en outre les constantes suivantes (4) :

d $18^{\circ},8/15^{\circ} = 1,0374$; nD $18^{\circ},5 = 1,60435$.

Rm.: 48,46; Calculé: 44,33 ($\Sigma = 4,13$).

L'analyse (3) de ce produit a donné les chiffres suivants :

Substance employée	0 gr. 225
Acide carbonique	0,6765
Eau	0,1373

D'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{10}O$
C %	82,0	82,14
H %	6,78	6,90

L'oxime, $C^6H^5-CH = C(CH^3) CH = N-OH$, forme de petits cristaux blancs (purifiés dans C^6H^6 bouillant).

Point de fusion : $131-131^{\circ},5$.

Dosage d'azote :

Substance : 0 gr. 328.

Azote : $26,51 \text{ cm}^3$, sous 740 mm., à $22^{\circ} = 0,0292 \text{ gr.}$

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{11}ON$
N %	8,90	8,69

La semi-carbazone, $C^6H^5-CH = C(CH^3)-CH = N-NH-CO-NH^2$ qui se présente sous forme de fins cristaux blancs, fond à $209-210^{\circ}$.

La phénylhydrazone: $C^6H^5-CH = C(CH^3)-CH = N-NH-C^6H^5$, fines aiguilles jaunes (purifiées dans l'alcool bouillant), fond à 137° .

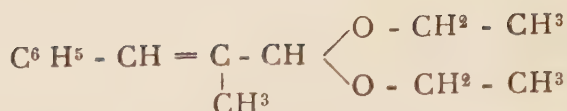
Combinaison bisulfite : Elle se forme facilement, par agitation à froid et permet la régénération de l'aldéhyde.

Acétals. — Je n'ai pu préparer l'acétal diméthylque par action de l'alcool méthylque chlorhydrique sur l'aldéhyde.

Par contre l'orthoformiate d'éthyle en présence de quelques gouttes de SO^4H^2 , m'a donné avec un rendement satisfaisant : l'acétal diéthylque :

(3) Par refroidissement prolongé, j'ai obtenu cet aldéhyde sous la forme de fines aiguilles jaunes, fusibles vers 0° .

(4) Auwers (Ber., 1912, **45**, 2777) indique : d. $16^{\circ},8/4^{\circ} = 1,0407$; nD $17^{\circ} = 1,6057$.



liquide faiblement coloré en jaune, à odeur agréable, bouillant vers 112° sous 2 mm. 1/2.

Ses constantes sont :

$d_{22^\circ, 3/4} = 0,968$; $n_D^{22^\circ, 3} = 1,5106$;

Rm. = 68,14 - calculé : 67,21.

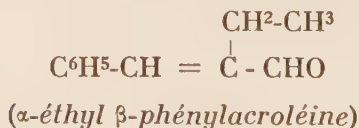
Analyse :

Substance	0 gr. 221
CO ²	0 gr. 617
H ² O	0 gr. 192

Soit :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ²
C %	76,14	76,31
H %	9,65	9,15

ALDEHYDE α -ETHYL-CINNAMIQUE



Ce dérivé, comme le précédent, a été décrit par différents auteurs, en particulier par l'I. G. Farbenindustrie dans son brevet précité (5). (Ce brevet indique qu'il bout à 122°-124° sous 14 mm.).

Bogert et Powell (6) le citent à leur tour et annoncent qu'ils l'ont préparé par le même procédé; ils ajoutent que son point d'ébullition est de 124-126°/11 mm. 50.

Nous avons eu l'occasion de préparer à plusieurs reprises cet aldéhyde en employant les divers procédés précédemment

(5) B. F. n° 628739 (1927).

(6) *Americ. Perf. et Essent.* Déc. 1930, p. 617.

décrits; la méthode « hydro-alcoolique » ne donne que des résultats médiocres, susceptibles cependant d'une notable amélioration, grâce à une agitation très énergique; de même une élévation de température augmente le rendement.

Le procédé dit de l'I.G. et le nôtre, se sont montrés à peu près équivalents (rendements de 70 % environ); le premier nous a cependant donné un résidu supérieur — et les essais suivants ont été effectués uniquement par notre méthode, avec une grande régularité.

L'aldéhyde obtenu se présente sous la forme d'une huile (7) jaune à odeur spéciale assez agréable, bouillant à 98° sous 2 mm. 1/2, et à 108°5, sous 5 mm. Il distille, sans altération, à 255°/740 mm.

L'analyse de ce produit nous a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0 gr. 208
Acide carbonique	0 gr. 6252
Eau	0 gr. 1362

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹² O
C %	81,98	82,45
H %	7,27	7,55

Cet aldéhyde possède en outre les constantes suivantes :

$d_{24^{\circ}5} = 1,0103$; $n_D^{24^{\circ}5} = 1,5860$; $R_m = 53,18$ -

R_m calculée : 48,94 ($\Sigma = 4,24$).

Nous avons, d'autre part, déterminé le Poids moléculaire de cet aldéhyde par cryoscopie, en milieu benzénique et avons obtenu les nombres suivants :

Poids de la substance	0 gr. 6446
Poids du solvant	20 gr. 667
Abaissement conservé	0 gr. 995

(7) Par refroidissement prolongé, j'ai obtenu ce dérivé sous forme de gros cristaux cubiques, jaune citron, fondant à +14° C.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O$
Poids moléculaire	160,4	160,09

DÉRIVÉS D'IDENTIFICATION

L'oxime : petits cristaux blancs, a donné un Point de fusion de 106°.

La phénylhydrazone : fond vers 113° (petits cristaux jaunes).

La semi-carbazone : qui se présente sous forme de petits cristaux brillants, d'un blanc de neige, a été purifiée par dissolution dans le toluène pur, bouillant. Point de fusion : 205°-206°.

Dosage d'azote :

Substance : 0 gr. 4020.

Azote : 71,30 cm³, sous 738 mm., à 22°7, soit : 0,0776 gr.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{15}N^3O$
N %	19,31	19,35

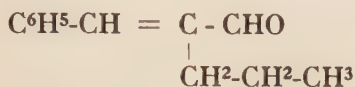
Combinaison bisulfitique : La combinaison bisulfitique de ce produit se fait assez facilement. Il y a lieu de noter cependant qu'elle est moins facile à obtenir que celle de l'aldéhyde α -méthylcinnamique.

Acétals :

L'acétal diéthylique : $C^6H^5-CH = \overset{CH^2-CH^3}{\underset{|}{C}} - CH \begin{cases} O-CH^2-CH^3 \\ O-CH^2-CH^3 \end{cases}$
a été obtenu, avec un rendement assez mauvais, par action de l'orthoformiate d'éthyle (en présence de SO^4H^2 comme catalyseur).

Les autres tentatives faites pour le préparer, par les méthodes classiques (alcool chlorhydrique, chlorure d'ammonium, etc...), ne m'ont pas permis d'aboutir à un résultat acceptable.

ALDEHYDE α -n-PROPYLCINNAMIQUE



(α -n-propyl 3-phénylacroléine)

Cet aldéhyde a été obtenu selon le processus indiqué, par condensation du benzaldéhyde et du pentanal normal.

J'ai dû préparer ce dernier à partir de l'acide valérique normal, obtenu lui-même par carbonatation du bromure, et aussi du chlorure de butyle-magnésium, par le gaz carbonique sec, selon la technique indiquée par V. Grignard (8).

J'ai, dans cette préparation, suivi les indications d'Ivanof (9) en faisant passer dans le magnésien maintenu à -10° , un courant rapide de gaz carbonique bien sec; j'ai rencontré, au cours de cette carbonatation, une grande difficulté à obtenir un passage régulier du gaz CO_2 , le tube plongeant dans le magnésien s'obstruant à tout instant, surtout vers la fin de l'opération; j'ai pu arriver à remédier à cet état de choses en employant comme barboteur, un très gros tube de verre (20 mm. diam. intérieur). Je n'ai pu dépasser dans ces essais 50 % de rendement.

L'acide obtenu, après rectification, a été catalysé en présence d'acide formique, sur oxyde titanique, à 330° - 340° , selon la méthode de Sabatier et Mailhe (10).

L'aldéhyde brut ainsi obtenu, est battu avec une solution diluée de CO_3Na^2 et rectifié à deux reprises. Il donne avec un rendement de 20 % environ du poids de l'acide traité, l'aldéhyde valérique normal, bouillant à 105° - $106^\circ/740$ mm.

Ce pentanal condensé avec le benzaldéhyde, selon notre méthode, nous a donné finalement de petites quantités d'aldéhyde α -n-propylcinnamique (rendement 60 % de la théorie),

(8) V. Grignard, *Ann. Ch.*, 1901, **3**, 454.

(9) Ivanof, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 287.

(10) Sabatier et Mailhe, *C. R.* 1912, **154**, 561.

qui constitue un liquide jaune à odeur chaude et caractéristique, dont le PE. est de 103°/2 mm. 3/4.

Cet aldéhyde possède les constantes suivantes :

$d_{19^\circ/15^\circ} = 0,9958$; $n_D 16^\circ = 1,5753$;

d'où : $R_m = 57,67$ - calculé : 53,56 ($\Sigma = 4,11$).

Oxime : Se présente sous la forme de petits cristaux blancs; après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, il accuse un Point de fusion de 69°.

Semi-carbazone : A été obtenue facilement et purifiée dans l'alcool bouillant. Fines aiguilles nacrées; PF : 178°.

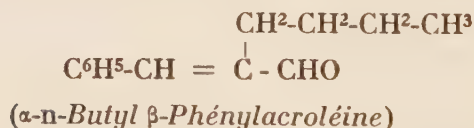
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 2145
Azote	0 gr. 0383

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{17}ON^3$
N %	17,83	18,18

ALDEHYDE α -BUTYL-CINNAMIQUE



J'ai préparé cet aldéhyde en condensant l'aldéhyde hexylique normal et le benzaldéhyde.

L'aldéhyde C^6 normal a été préparé, comme nous l'avons vu, par dégradation de l'acide œnanthique. Ses constantes étaient les suivantes :

PE.: 126-127°/750 mm.; $d_{14^\circ/4^\circ} = 0,823$; $n_D 14^\circ = 1,4080$.

L'aldéhyde α -butylcinnamique constitue un liquide jaune à odeur jasminée et grasse, dont le PE. est de 112-113° sous 2 mm. 3/4 et de 127° sous 6 mm.

L'analyse de ce composé a été la suivante :

Matière employée	0 gr. 247
CO ²	0 gr. 752
H ² O	0 gr. 2005

D'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ O
C %	82,9	82,92
H %	9,0	8,57

Il accuse de plus une densité de 0,980 à 14°6 et un indice de réfraction de 1,5644 à 14°6.

D'où: Rm. 62,47 - calculé : 58,17 ($\Sigma = 4,30$).

Oxime (Cristallisation dans l'éther de pétrole). PF. 80°5-81°.

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 220
N	0 gr. 0157

D'où :

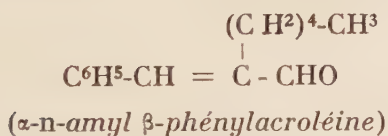
	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ NOH
N %	7,14	6,90

Semi-Carbazone (2 cristallisations dans l'alcool bouillant). PF. 166°5-167°.

Dosage d'azote :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁹ N ³ O
N %	17,23	17,14

ALDEHYDE α -n-AMYL CINNAMIQUE

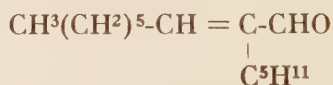


Nous avons vu, dans le premier chapitre de ce mémoire, l'historique et les propriétés de cet aldéhyde, qui est fabriqué actuellement par quantités « massives », en raison de son importance dans la parfumerie actuelle.

Les revues de parfumerie et, tout particulièrement, les publications allemandes ont engagé, à son sujet, des polémiques ardentes et beaucoup d'observations judicieuses ont surgi de ces échanges de vues.

Il nous semble que, jusqu'ici, l'auteur qui a pu formuler au sujet de ce produit les observations les plus précises est A. Rosenthal (11).

Ce chimiste a également, comme nous le verrons dans un instant, indiqué la présence de l' α -amylnonylénal, ou œnanthylidène-œnanthal



dans la plupart des produits offerts par le commerce, et, précisé les constantes de ce dérivé.

L'aldéhyde α -n-amylcinnamique pur constitue un liquide jaune, à odeur jasminée, un peu âpre.

Les caractéristiques observées sont les suivantes (12) :

PE.: 128°/2 mm. 3/4 - 141°,5/5 mm. 1/2 (13).

d 16°2/4° = 0,9702 nD 16°2 = 1,55807

D'où :

Rm = 67,17; calculé : 62,795 (Σ = 4,375).

L'analyse élémentaire d'un tel produit m'a donné les chiffres suivants :

Susbtance employée	0 gr. 2480
CO ²	0 gr. 7557
H ² O	0 gr. 2007

(11) A. Rosenthal D. P. Z. n° 1 (1931), p. 3.

(12) B. Rutowski et A. Korolew (*Journ. f. prakt. Ch.* (1928), 11, **119**, 272 indiquent les constantes suivantes :

Eb. 20 mm. : 174-175°; d 20°/20° = 0,97108; nD 20° = 1,5381; Oxime PF : 72°5 à 73° (Semicarbazone : PF : 117°5 à 118°; PF (d'après Rosenthal, Riechstoffindustr. (1928), **3**, p. 230) = 121°).

Eb. 5 mm = 140°; D 15° = 0,9718; nd 20° = 1,55520 (Rosenthal D.P.Z. 1931, p. 3).

(13) Il distille, sans décomposition, à 299°/750 mms (corr.).

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ O
C %	83,10	83,11
H %	8,99	8,97

Acétal diéthylique : Malgré de nombreux essais avec les méthodes les plus diverses, je n'ai pu obtenir ce dérivé.

La combinaison bisulfite ne se fait pas à froid.

Par ébullition de quelques heures avec une solution de SO³NaH concentrée, l'aldéhyde donne une combinaison soluble dont il peut être facilement régénéré.

Oxime : Petits cristaux blancs prismatiques de PF. 73° (cristallisé dans l'éther de pétrole).

Semi-carbazone : Cristaux incolores PF. 117°6-118° (purifié dans C⁶H⁶).

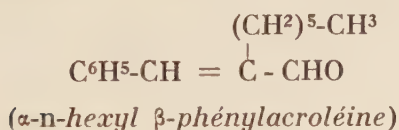
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 207
N	0 gr. 0322

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ²¹ N ³ O
N %	16,2	16,215

ALDEHYDE α-n-HEXYL-CINNAMIQUE



Ce dérivé a été obtenu en condensant, selon mon processus, le benzaldéhyde et l'aldéhyde octylique normal; ce dernier a été préparé, ainsi que je l'ai indiqué, en déshydrogénant, sur cuivre réduit, l'alcool octylique normal.

Constantes de l'alcool octylique normal :

PE. 73°/3 mm.; d 14°2/4° = 0,8354; n_D 14°1 = 1,4342;

R_m = 40,66 - calculé : 40,58.

L'aldéhyde caprylique utilisé présentait les constantes suivantes :

PE 43°/3 mm.; $d_{22^\circ/4^\circ} = 0,8203$; $n_D 22^\circ = 1,4191$.

L'aldéhyde α -hexylcinnamique que j'ai obtenu avec un rendement de 60 %, constitue un liquide jaune, à odeur jasminée, plus douce que celle de l'aldéhyde α -amylcinnamique, de PE. 143°-144°/4 mm. et 154°-155°/6 mm. 50.

L'analyse de ce produit m'a donné :

Matière employée	0 gr. 251
CO ²	0 gr. 763
H ² O	0 gr. 2172

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ O
C %	82,86	83,27
H %	9,63	9,32

Les autres constantes de ce produit sont les suivantes :

$d_{20^\circ 5/4^\circ} = 0,945$; $n_D 21^\circ 5 = 1,5391$;

R_m : 71,72 ; calculé : 67,41 ($\Sigma = 4,31$).

Oxime. — Petits cristaux incolores, PF. 63°5-64° (2 cristallisations dans l'éther de pétrole).

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 291
N	0 gr. 0174

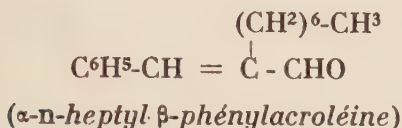
D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ NOH
N %	6,00	6,06

Semi-carbazone : Petits cristaux blancs (cristallisation dans l'alcool bouillant). PF 113°-113°5.

Phénylhydrazone : Petits cristaux jaunes, s'altèrent rapidement (Purifiée dans l'alcool) - PF. 73°.

ALDEHYDE α -n-HEPTYL-CINNAMIQUE



Cet aldéhyde a été obtenu par condensation du benzaldéhyde et de l'aldéhyde nonylique normal (14), selon mon procédé. Le rendement est bon.

Ce dérivé est, comme le précédent, un liquide jaune, à odeur à peu près semblable, mais plus adoucie.

Il bout à 164-165°/6 mm.

d 17°/4° = 0,940; nD 17° = 1,5362.

D'où :

Rm : 76,37 - calculé : 72,03 (Σ = 4,34).

Analyse :

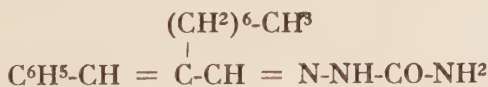
Matière employée	0 gr. 397
CO ²	1 gr. 208
H ² O	0 gr. 356

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²² O
C %	82,99	83,41
H %	9,96	9,60

Oxime. — Fines aiguilles incolores de PF 57°,5 (purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole).

Semi-carbazone :



Elle s'obtient facilement et donne, après cristallisations dans l'alcool, de petits cristaux blancs, fusibles à 109-110°.

(14) Cet aldéhyde accusait les constantes suivantes :

PE 2 mm. 1/2: 53°; d 22°4° = 0,8215; nD 22° = 1,42291

L'alcool pélargonique qui avait servi à le préparer avait un PE. 2 mm. 1/2 de 80°; d 17°/4° = 0,835; nD 16°5' = 1,4350.

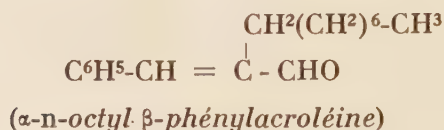
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 203
N	0 gr. 0294

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{25}ON^3$
N %	14,51	14,63

ALDEHYDE α -n-OCTYL-CINNAMIQUE



Cet aldéhyde a été obtenu, avec un rendement satisfaisant, en condensant le benzaldéhyde avec l'aldéhyde décyclique normal.

Ce dernier aldéhyde a été préparé comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre; il se présente sous la forme d'un liquide mobile, incolore, à odeur vive et de note d'Orange.

Ses constantes sont les suivantes :

PE : $76^\circ/3$ mm. ; $d_{19^\circ 5/15^\circ} = 0,825$; $n_D 21^\circ 5 = 1,4273$.

L'aldéhyde α -octylcinnamique constitue un liquide jaune, assez peu mobile, à odeur faible, bouillant à $148^\circ 2/2$ mm. $3/4$ (corr.).

$d_{18^\circ/4^\circ} = 0,935$ — $n_D 19^\circ 2 = 1,5345$.

D'où :

$R_m = 81,15$ — Calculé : $76,65$ ($\Sigma = 4,50$).

La combinaison bisulfite se fait par ébullition, durant plusieurs heures, de l'aldéhyde avec une solution concentrée de SO_3NaH . Elle régénère facilement l'aldéhyde par décomposition, à chaud, avec la lessive de soude.

Semi-carbazone : Petites aiguilles blanches de PF. 105° - 106° (après cristallisations dans l'alcool).

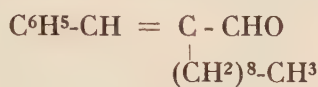
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 2245
N	0 gr. 0322

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{27}ON^3$
N %	14,32	13,95

ALDEHYDE α -n-NONYLCINNAMIQUE



(α -n-nonyl β -phénylacroléine)

En condensant avec le benzaldéhyde, selon le processus habituel, l'aldéhyde undécyclique normal, obtenu, ainsi que je l'ai indiqué, à partir de l'undécylénate d'éthyle, j'ai obtenu l'aldéhyde α -nonylcinnamique, qui constitue un liquide jaune clair, à odeur verte très atténuée.

Cet aldéhyde bout sans altération à 163-164° sous 2 mm. 3/4.

Il possède les constantes suivantes :

d 15°7/4° = 0,940 ; nD 15° = 1,5353.

D'où : Rm = 85,51 ; Calculé: 81,27 (Σ = 4,24).

Analyse :

Substance	0 gr. 378
CO ²	1 gr. 1604
H ² O	0 gr. 3565

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{26}O$
C %	83,96	83,65
H %	10,48	10,147

Semi-carbazone : Fines aiguilles blanches, cristallisées dans l'alcool bouillant. PF.: 130°.

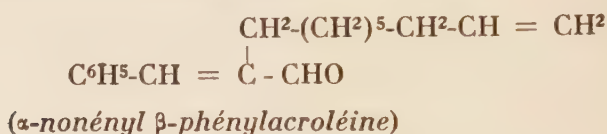
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 241
N	0 gr. 0313

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁹ ON ³
N %	13,02	13,33

ALDEHYDE α -NONENYLCINNAMIQUE



Par condensation de l'aldéhyde undécylénique avec le benzaldéhyde, j'ai obtenu l'aldéhyde α -nonénylcinnamique. C'est un liquide jaune, peu mobile, à odeur faible; plus âpre et plus puissante cependant que celle de l'aldéhyde saturé correspondant. Il bout à 168-169°/2 mm. 3/4 (n.c.).

Ses constantes sont les suivantes :

d 16°/15° = 0,9505; nD 15° = 1,5450.

Rm. = 85,14 - calculé : 80,80 (Σ = 4,34).

Cet aldéhyde décolore de grandes quantités d'eau de brôme. J'ai essayé de déterminer son indice de brôme par la méthode de Rupp et Brachmann (15). Il donne un indice très élevé, mais que l'on peut considérer simplement comme un ordre de grandeur, car il semble que l'oxygène aldéhydique est substitué partiellement par du brôme, ce qui procure des résultats irréguliers et erronés.

C'est ainsi que l'aldéhyde α -éthylcinnamique m'a donné un indice de brôme supérieur à celui obtenu avec l'aldéhyde α -amylcinnamique; et que l'aldéhyde α -éthylphénylpropyli-

(15) *Zeit. anal. Chem.*, 1928, **68**, 155.

que accusait un indice déjà élevé; par contre, l'alcool correspondant ne m'a pas donné d'indice de brôme.

Ce qui semblerait appuyer cette manière de voir, c'est que des deux essais comparatifs faits, l'un avec l'aldéhyde α -méthylcinnamique et l'autre avec son acétal diéthylique, le premier a donné un indice de brome nettement supérieur à celui obtenu sur l'acétal.

Semi-carbazone : Cristallisé dans l'alcool bouillant. Petites aiguilles blanches de PF. : 107°5-108°.

Dosage d'azote :

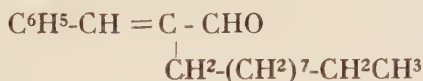
Substance	0 gr. 389
N	0 gr. 0534

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁷ ON ³
N %	13,72	13,418

ALDEHYDE α -n-DECYLCINNAMIQUE

(α -n-décyI β -phénylacroléine)



Cet aldéhyde a été obtenu en condensant le benzaldéhyde avec l'aldéhyde laurique pur. Ce dernier, obtenu à partir de l'alcool dodécylique, constitue à la température ordinaire, un liquide incolore, à odeur vive et agréable et dont les constantes sont les suivantes :

PF: + 24°; PE : 96-97°/2 3/4; 98°/3 mm.;

d 22°/4° = 0,8268; nD 22° = 1,4340.

Le rendement en aldéhyde α -n-décyIcinnamique est satisfaisant.

Propriétés : Liquide peu mobile, jaune d'or, à très faible odeur aromatique, bouillant à 164°5/2 mm. 1/2 sans décomposition ni altération.

D 22°/4° = 0,9327; nD 22° = 1,5300.

D'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 90,15 \quad \text{Rm. calculée : } 85,88 \quad (\Sigma = 4,27)$$

Analyse :

Matière employée	0 gr. 227
Acide carbonique	0 gr. 6932
Eau	0 gr. 212

D'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁸ O
C %	83,20	83,75
H %	10,37	10,366

D'autre part, le *poids moléculaire* de cet aldéhyde a été déterminé, par cryoscopie, en milieu benzénique et a donné les chiffres suivants :

Poids de la substance	0 gr. 1982
Poids du solvant	21 gr. 516
Abaissement observé	0°175

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁸ O
Poids moléculaire..	269,5	272,2

Semi-carbazone : Fines aiguilles (par cristallisation dans l'alcool). Petits cristaux blancs (dans C⁶H⁶) de PF : 116°,5.

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 393
N	0 gr. 0493

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ³¹ ON ³
N %	12,54	12,76

Aldéhydes α -Alcoylcinnamiques à chaîne α -substituée ramifiée

Il m'a semblé intéressant d'étudier, à côté des aldéhydes à chaîne α -substituée droite, quelques aldéhydes à chaîne ramifiée.

J'ai donc préparé les plus simples, parmi ces dérivés, c'est-à-dire :

L'aldéhyde α -isopropylcinnamique ;

L'aldéhyde α -isobutylcinnamique ;

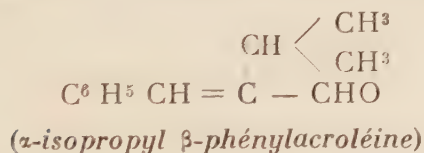
L'aldéhyde α -isoamylcinnamique.

Ces aldéhydes constituent, comme les précédents, des liquides jaunes, à odeur particulière, s'éloignant considérablement de celle des aldéhydes à chaîne normale que nous venons d'étudier.

Leurs propriétés physiques et chimiques sont sensiblement voisines.

Leur préparation est, cependant, beaucoup plus délicate et les rendements obtenus notablement inférieurs.

ALDEHYDE α -ISOPROPYLCINNAMIQUE



Cet aldéhyde a été préparé par condensation de l'isopentanal avec le benzaldéhyde.

La condensation est difficile et longue et il est avantageux de prolonger sa durée pendant 20 ou 30 heures, pour obtenir un rendement satisfaisant (45 à 50 %).

La méthode en milieu alcoolique et la mienne donnent des

résultats à peu près semblables ; cette dernière, bien que moins rapide, donnant une bien moindre proportion de produits de résinification à la distillation.

L'aldéhyde α -isopropylcinnamique constitue, comme les autres dérivés que nous avons rencontrés, un liquide jaune, assez mobile, à odeur pénétrante et agréable dans la note « trèfle ». Son point d'ébullition est de $95^{\circ}/2$ mm. $1/4$ et 114° à $115^{\circ}/6$ mm.

L'analyse élémentaire m'a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0 gr. 2217
CO ²	0 gr. 675
H ² O	0 gr. 168

D'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O
C %	83,02	83,70
H %	8,43	8,105

De plus, j'ai trouvé pour cet aldéhyde, les constantes suivantes :

$d_{18^{\circ}} = 0,995$; $n_D^{18^{\circ}2} : 1,5615$.

Rm. = 56,71 - calculé : 53,56 ($\Sigma = 3,15$).

Il semble que l'exaltation courante des aldéhydes α -alcoylcinnamiques soit un peu moindre avec ces dérivés comportant un groupement Isopropyle en chaîne latérale.

Oxime : Fins cristaux blancs, purifiés dans l'éther de pétrole. PF : $90-91^{\circ}$.

Semi-carbazone : Petits cristaux blancs - cristallisés dans l'alcool bouillant. PF. : $196^{\circ}5-197^{\circ}$.

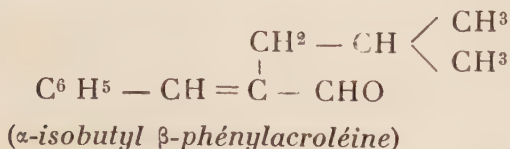
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 392
N	0 gr. 0699

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁷ ON ³
N %	17,83	18,18

ALDEHYDE α -ISOBUTYLCINNAMIQUE



J'ai essayé de préparer ce dérivé en condensant l'*aldéhyde isocaproïque* (isobutylacétique) avec le benzaldéhyde.

L'*isobutylacétaldéhyde* a été lui-même obtenu à partir du bromure d'iso-amyI-magnésium (technique de V. Grignard ⁽¹⁶⁾), carbonaté par le gaz CO₂ bien sec, entre —8° et —12°, et très rapidement (1 heure environ), selon les indications d'Ivanof.

Comme rendement, je n'ai pu dépasser 50 % de la théorie.

L'acide iso-caproïque ainsi obtenu est un liquide incolore, à odeur spéciale, bouillant vers 195° (d 17° = 0,922) ; il a été ensuite catalysé, sur oxyde manganeux, avec un excès d'acide formique, vers 380° et m'a donné, avec un faible rendement, l'*aldéhyde isocaproïque* (120°-124°/745 mm.), liquide incolore, à odeur pénétrante particulière, que j'ai utilisé presque immédiatement.

Par rectification, j'ai obtenu finalement un liquide jaune, assez peu mobile, à odeur pénétrante, plutôt désagréable, et s'éloignant beaucoup de celle de l'aldéhyde α -isopropylcinamique.

Ce dérivé décolore l'eau de brôme et réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

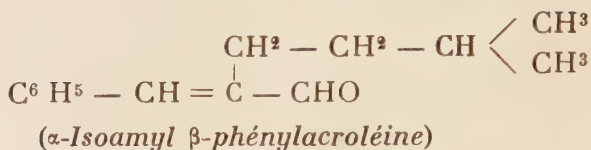
Constantes observées : PE.: 116°5/2 mm. 3/4.

d 23°/15° = 0,9752; nD 23° = 1,5585.

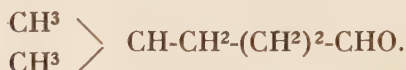
Rm. = 62,24 - calculé : 58,18.

(16) V. Grignard. *Ann. Chim.*, 1901, **3**, p. 454.

ALDEHYDE α -ISOAMYLCINNAMIQUE



La préparation de cet aldéhyde a été assez délicate, en raison des difficultés de préparation pratique de l'*iso-œnanthal* :



Je l'ai obtenu de la façon suivante :

Par condensation de 3 mol. (258 gr.) d'*isopentanal* très pur, avec 360 gr. d'*acide malonique*, en présence de 460 gr. de pyridine anhydre, j'ai obtenu 237 gr. d'*acide isoheptylénique* :



d $13.8 = 0,944$; nD $10.2 = 1,4550$ (mélange d'*acide $\alpha\beta$* et $\beta\gamma$, sans importance pratique dans ce cas.

Cet acide a été transformé en éther éthylique (PE 187-189°/748; d $20^\circ = 0,889$).

Après catalyse sur nickel réduit, en présence d'hydrogène, j'ai obtenu l'*isoheptylate* d'éthyle (175-179°/740; d $15^\circ = 0,871$; nD $15^\circ = 1,4148$) = 254 gr.

Cet éther, après saponification, m'a donné l'*acide iso-œnantique* (130 gr.), liquide incolore, assez mobile : PE. : 87/2 mm. 75; d $13.4 = 0,921$; nD $10^\circ = 1,4268$.

Le passage sur oxyde manganoux, de cet acide mélangé à un excès d'*acide formique*, m'a procuré finalement 40 gr. d'*iso-œnanthal*; liquide incolore, mobile, à odeur pénétrante et peu agréable, dont le PE. est de 144°/742 mm. (d $17.5 = 0,821$; nD $17.5 = 1,416$).

Cet aldéhyde a été condensé selon mon procédé avec l'aldéhyde benzoïque, en présence d'une lessive de potasse diluée.

J'ai finalement obtenu, après le traitement habituel, l'aldéhyde *α -iso-amyl-cinnamique*, qui constitue un liquide jaune, assez peu mobile, à odeur chaude spéciale, bouillant à 112°/2 mm.

Le rendement a été assez médiocre et à peu près comparable à celui obtenu dans la préparation de l'aldéhyde *α -isopropylcinnamique*.

Constantes observées :

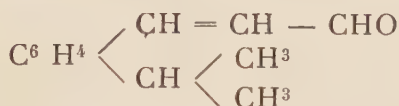
$d_{20/15^{\circ}} = 0,976$; $n_D^{19^{\circ}4} = 1,5441$.

Rm. : 65,42; calculé: 62,79 ($\Sigma = 2,63$).

CHAPITRE III

Aldéhydes α - Alcoylsubstitués dérivés de la Furfuracroléine : ($C^4H^3O-CH = CH-CHO$)

et de l'Aldéhyde p. Isopropylcinnamique :



Dans ce chapitre, j'étudierai, beaucoup plus rapidement d'ailleurs, quelques aldéhydes voisins de ceux que je viens de décrire.

Je citerai d'abord quelques aldéhydes α -alcoylsubstitués dérivés de la furfuracroléine $C^4H^3O-CH=CH-CHO$.

Ces produits posséderont, par conséquent, la même chaîne latérale, $CH=C(R)CHO$, soudée au noyau du furfurol, en lieu et place du noyau benzénique.

Comme je l'ai dit précédemment, Ivanof ⁽¹⁾ a décrit plusieurs de ces dérivés :

l' α -méthylfurfuracroléine $C^4H^3O-CH=C(CH^3)-CHO$, et
l' α -éthyl- ; l' α -n-propyl- ; et l' α -amyl-furfuracroléine.

J'ai repris méthodiquement ce travail ; j'ai préparé ces aldéhydes et étudié leurs constantes qui s'éloignent parfois sensiblement des observations de cet auteur. Il me semble

(1) D. Ivanof. *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 1659.

que ces différences sont dues à la petite quantité d'impuretés, fort difficiles à isoler si l'on ne dispose pas d'une masse assez importante de produit brut; (en particulier produit de condensation de l'aldéhyde gras sur lui-même, tel par exemple l'œnanthylidène œnanthal, que nous verrons plus loin et qui passe à peu près au même point que l' α -amylfurfuracroléine).

Je me suis attaché à éliminer autant que possible ces causes d'erreur et à purifier au maximum ces produits, en opérant sur des quantités importantes de matières premières très pures.

D'une façon générale, ces condensations d'aldéhydes gras et de furfural, se font bien, sans difficultés spéciales. Les deux méthodes citées : celle dite de l'I. G. en milieu alcoolique et la mienne en milieu aqueux, donnent de bons résultats.

Par mon procédé, il est cependant nécessaire de condenser à température beaucoup plus basse que pour les aldéhydes précédents (température optima : 40-45° C), sous peine d'une forte diminution de rendement, due à une décomposition du furfural qui se transforme en produits de résinification très colorés et particulièrement gênants.

Il est utile aussi d'augmenter notablement la durée de condensation, en maintenant une agitation très violente.

Les aldéhydes obtenus se présentent sous la forme de liquides mobiles (2) presque incolores au moment de la distillation, mais se colorant très rapidement à l'air. En flacons pleins et bien bouchés, ils se colorent beaucoup moins, mais gardent cependant une teinte chamois.

Leur odeur est assez voisine de celle des aldéhydes alcoylcinnamiques correspondants, mais avec une note ambrée spéciale qui se retrouve dans tous les termes. Au delà de l' α -oc-

(2) J'ai pu par refroidissement vers — 15°, obtenir l' α -méthylfurfuracroléine sous forme de fines aiguilles jaunes.

tylfurfuracroléine, l'odeur s'affaiblit considérablement et l' α -décylfurfuracroléine est pratiquement inodore.

L' α -méthyl et l' α -éthylfurfuracroléine donnent des combinaisons bisulfittiques solides d'où l'on peut les régénérer.

Les dérivés supérieurs donnent, par ébullition plus ou moins prolongée avec une solution concentrée de SO^3NaH , une combinaison soluble; par addition de soude diluée, vers 70° , on libère l'aldéhyde, dans des conditions satisfaisantes.

De même, les observations que j'ai formulées pour les acétals des aldéhydes α -alcoylcinnamiques s'appliquent aussi à ces dérivés. C'est ainsi que l'*acétal diéthylique* de l'aldéhyde α -méthylfurfurylique se fait assez bien (par l'orthoformiate d'éthyle, en présence de 2 gouttes de SO^4H^2); l'acétal de l'aldéhyde α -éthylfurfurylique se fait très mal, et je n'ai pu arriver à préparer ceux des dérivés supérieurs.

Les produits d'identification de ces aldéhydes sont aussi plus difficiles à préparer; beaucoup ne veulent pas cristalliser.

Seules les *semi-carbazones* ont été préparées sans grandes difficultés et m'ont donné des dérivés caractéristiques faciles à purifier.

A la suite de ces aldéhydes furfuryliques, nous verrons enfin — et très rapidement — quelques *aldéhydes p-isopropyl α -alcoyl-cinnamiques*, obtenus par condensation d'aldéhydes gras avec l'aldéhyde cuminique.

Ces dérivés s'obtiennent plus difficilement; leurs propriétés sont sensiblement voisines de celles des aldéhydes que nous venons de décrire.

Ce sont des liquides jaune d'or, peu mobiles pour la plupart, à odeur analogue à celle des aldéhydes α -alcoylcinnamiques, mais possédant, en outre, une note r che, un peu « cuminique » caractéristique.

L'aldéhyde cuminique utilisé a été obtenu par rectifications et séparation bisulfittique, de l'essence de Cumin, qui en contient pratiquement de 40 à 50 %. L'aldéhyde est régénéré de

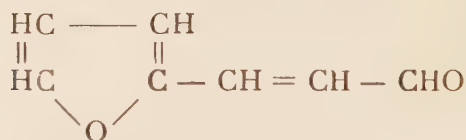
sa combinaison bisulfite; le produit obtenu est rectifié à nouveau et utilisé immédiatement pour la préparation de nos dérivés*.

Si l'on examine la réfraction moléculaire de ces aldéhydes, on voit que leur *exaltation* atteint une valeur exceptionellement élevée.

Elle oscille autour de 4,3 pour les aldéhydes α -alcoylcinnamiques et s'élève encore à plus de 5,0 dans les dérivés p-isopropyl α -alcoylcinnamiques. Quant aux dérivés de la furfura-croléine, ils accusent une exaltation de plus de 6.

La valeur de cette exaltation reste sensiblement la même pour tous les aldéhydes étudiés dans chacune de ces séries.

FURFURACROLEINE



J'ai préparé cet aldéhyde — que je cite pour mémoire — par condensation du furfural et de l'éthanal, en présence d'une lessive sodique étendue, selon la méthode de Röhrmer (3). Le rendement a été de 45 % environ.

* L'aldéhyde cuminique peut être obtenu, synthétiquement, dans de bonnes conditions, selon la méthode remarquablement décrite par L. Bert (*Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1252; *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1397).

Le cumène, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, obtenu à partir du bromure d'isopropyle et du benzène, est condensé avec le chlorure d'éthylalyle, selon le procédé de Bouveault (*Bull. Soc. Chim.*, 1896, **15**, 1014; et 1897, **17**, 363) et donne le p-cuménylglyoxylate d'éthyle (1) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ (4). L'acide obtenu par saponification ménagée, est condensé avec un excès d'aniline ou mieux de diméthylparatoluidine (A. Guyot et A. Gry, *C. R.*, 1909, 149, 928) et donne finalement, avec dégagement de CO_2 , le p-cuménylimide : (1)- $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5$ (4). Ce dérivé (qui se sépare facilement de l'aniline, par distillation dans le vide) est traité par l'acide sulfurique à 25 %; une extraction à l'éther et une distillation donnent finalement l'aldéhyde cuminique pur.

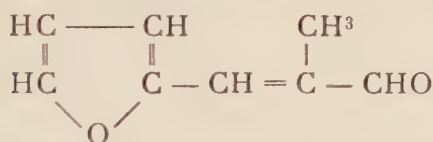
(3) Röhrmer. *Ber.* (1898), **31**, 2831.

La *furfuracroléine* distille vers 80°/3 mm. sous forme d'un liquide presque incolore, se solidifiant aussitôt ; les fins cristaux ainsi obtenus se colorent très vite en jaune, ils fondent à 51°.

$d_{51^{\circ}/15^{\circ}} = 1,1163$; $n_D 52^{\circ} = 1,617$.

Rm. : 38,25 ; calculé : 32,58.

ALDEHYDE α -METHYLFURFURYLIQUE



(α -méthyl β -furfuracroléine)

Cet aldéhyde a été préparé et décrit par Ivanof (*loco cit.*), qui a indiqué les constantes suivantes :

Huile jaune très réfringente ; PE: 100/11 mm. ; $d_{13^{\circ},5} = 1,1022$; $n_D 13^{\circ},5 : 1,613$; réfraction spécifique tr. 0,315 ; calculé 0,276. Semicarbazone : PF: 250°5-251°5 ; oxime : PF: 108°-109° ; phénylhydrazone : petites aiguilles jaunes ; PF. 143°-144°.

J'ai préparé ce dérivé par les méthodes indiquées précédemment ; je l'ai obtenu avec un bon rendement, selon mon procédé, en faisant tomber en 10 heures ou 12 heures, le propanal dans le furfural et l'agent de condensation, maintenus sous agitation énergique, entre 45° et 47°.

Le liquide brun foncé qui tombe au fond du ballon est décanté, repris à la benzine, puis séparé par les procédés habituels.

L'aldéhyde, à l'état de pureté, constitue un liquide à peu près incolore à la distillation, qui jaunit après quelques heures et tourne rapidement au rouge, puis au rouge brun. Par refroidissement vers -15° , on peut le faire cristalliser en fines aiguilles. Il bout à 75°5 sous 2 mm. 5.

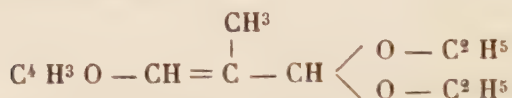
$d_{19^\circ/4^\circ} = 1,097$; $n_D 20^\circ = 1,613$.

Rm. = 43,20; calculé = 37,20 ($\gamma = 6,00$).

Semicarbazone : Fins cristaux blancs (cristallisés dans l'alcool bouillant). PF : 251° .

Oxime : PF : $108^\circ 5$.

Acétal diéthylique :



J'ai préparé cet acétal, avec un rendement assez faible (environ 60 %), par action de l'orthoformiate d'éthyle sur l'aldéhyde (50 gr.) dissous dans l'alcool absolu (60 cc.) en employant trois gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur.

Après ébullition de 10 minutes, j'ai neutralité la masse, chassé l'alcool, lavé l'acétal, séché, distillé, puis rectifié.

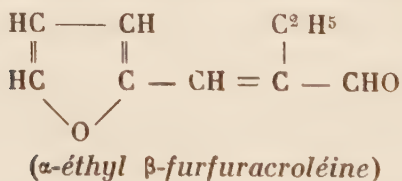
Cet acétal se présente sous la forme d'un liquide à peine jaunâtre, se teintant lentement en jaune avec le temps.

Il possède une odeur assez agréable. Son point d'ébullition est de $90^\circ,5-91^\circ/2 \text{ mm}$.

$d_{21^\circ/15^\circ} = 1,0019$; $n_D 22^\circ = 1,4989$.

Rm. = 61,62 ; calculé = 58,95.

ALDEHYDE α -ETHYLFURFURYLIQUE



Il a été préparé de la même façon que l'aldéhyde α -méthylfurfurylique, avec un bon rendement.

Il constitue un liquide, à peu près incolore au moment de la distillation, mais brunissant très rapidement, même en flacon bouché et à l'abri de la lumière.

Il bout, sans altération, à 238°,5/748 mm. (corr.) ; à 94°,5/5 mm. et 81°/2 mm. 1/4.

L'analyse a donné, pour ce produit, les chiffres suivants :

Matière employée	0 gr. 236
CO ²	0 gr. 6257
H ² O	0 gr. 1517

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ²
C %	72,31	71,96
H %	7,14	6,715

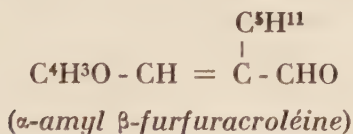
Cet aldéhyde possède les constantes suivantes :

d 20°/4° = 1,059; n_D 18°5 = 1,5945.

R_m. = 48,08; calculé = 41,815 (Σ = 6,265).

Semicarbone : Petites aiguilles blanches (cristallisées dans l'alcool bouillant). PF : 220°,5-221°.

ALDEHYDE α-AMYL FURFURYLIQUE



Cet aldéhyde a été préparé et décrit par Ivanof en 1924. Il a indiqué les caractéristiques suivantes :

d 14°/4° = 0,976; n_D 14° = 1,534; P_E. = 135-136°5/11 mm.

Semicarbazone : Petits cristaux blancs. PF. = 134°.

Phénylhydrazone : Petits cristaux jaunes. PF. = 80-81°5.

Oxime : Huile ne cristallisant pas.

Il est obtenu par condensation du furfural et de l'œnanthal et constitue un liquide se colorant avec le temps, à odeur très agréable, un peu ambrée et fleurie à la fois.

Il bout à 115°/2 mm. 3/4 et 110°/2 mm.

Ses constantes observées sont les suivantes :

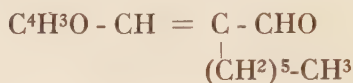
$d_{20^{\circ}/4^{\circ}} = 0,9952$; $n_D 19^{\circ}5 = 1,5578$.

$R_m = 62,20$; calculé = 55,67 ($\Sigma = 6,53$).

Semi-carbazone : Cristallisée dans l'alcool bouillant.

PF. : 136-137°.

ALDEHYDE α -n-HEXYL-FURFURYLIQUE



(α -n-hexyl β -furfuracroléine)

J'ai obtenu cet aldéhyde, avec un bon rendement, par condensation du furfural et de l'aldéhyde octylique normal.

Par rectifications successives, je l'ai séparé sous forme d'un liquide jaune pâle, assez peu mobile, rougissant rapidement à l'air, à odeur agréable verte et un peu ambrée.

Il bout à 136°/5 mm. 5 et à 126°/2 mm. 1/2.

Il possède, en outre, les constantes suivantes :

$D_{20^{\circ}/4^{\circ}} = 0,9805$; $n_D 20^{\circ}6 = 1,5493$.

$R_m = 66,90$; calculé: 60,29 ($\Sigma = 6,61$).

Analyse :

Substance	0 gr. 2273
CO ²	0 gr. 6345
H ² O	0 gr. 185

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O ²
C %	76,12	75,678
H %	9,04	8,799

Semi-carbazone : Courtes aiguilles nacrées (verdâtres) de PF.: 137°5-138° (cristallisées dans l'alcool bouillant).

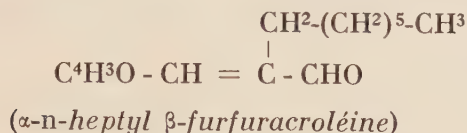
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 2203
N	0 gr. 0348

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N^3$
N %	15,79	15,969

ALDEHYDE α -*n*-HEPTYLFURFURYLIQUE



Ce dérivé s'obtient facilement, en condensant le furfural et l'aldéhyde nonylique normal.

Après le traitement habituel, il se présente sous la forme d'un liquide assez peu mobile, jaune pâle, à la distillation, puis rougissant ensuite, à faible odeur verte et aromatique. Il bout à 135°/2 mm. 1/2.

Ses constantes sont :

D 20°5/4° = 0,977 ; nD 20°7 = 1,5460.

d'où Rm. = 71,35; calculé = 64,90 (Σ = 6,45).

Semi-carbazone : Se présente, après 2 cristallisations dans l'alcool bouillant, sous forme de paillettes nacrées, à reflets jaune pâle. PF. = 133°-133°5.

Dosage d'azote :

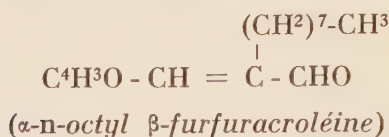
Substance	0 gr. 2545
N	0 gr. 0378

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{23}O^2N^3$
N %	14,84	15,16

J'ai pu former la combinaison bisulfitique de cet aldéhyde en le chauffant, à reflux, pendant 24 heures, avec un excès de solution de bisulfite sodique concentrée; on obtient, ainsi, une liqueur incolore qui, traitée par une lessive étendue de soude, à chaud, régénère l'aldéhyde initial.

ALDEHYDE α -n-OCTYLFURFURYLIQUE



Cet aldéhyde a été obtenu de même, en condensant le furfural et le décanal.

Il constitue un liquide peu mobile, jaune pâle, rougissant comme les termes précédents. Il bout à 138°/2 mm.

Ses constantes sont les suivantes :

d 17°2/4° = 0,969; nD 16°5 = 1,5432.

D'où : Rm = 75,14 ; calculé : 69,52 (Σ = 5,62).

Semi-carbazone : Paillettes nacrées, à reflets ocre, après deux cristallisations dans l'alcool bouillant. PF.: 122°-122°5.

Dosage d'azote :

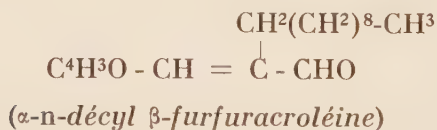
Substance 0 gr. 2045

N 0 gr. 0296

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁵ O ² N ³
N %	14,50	14,43

ALDEHYDE α -n-DECYLFURFURYLIQUE



J'ai préparé ce dérivé, comme précédemment, en condensant le furfural et l'aldéhyde laurique (dodécanal). Le rendement est bon.

L'aldéhyde obtenu après le traitement et la purification habituels, constitue un liquide visqueux, jaune d'or à la distil-

lation et rougissant à la lumière comme les autres termes. Il y a lieu de noter que la viscosité et la coloration de ce dérivé sont beaucoup plus intenses que celles observées chez les homologues inférieurs.

De plus, l'odeur a presque totalement disparu.

Cet aldéhyde distille, sans aucune altération, à 158°/2 mm.

L'analyse nous a donné les chiffres suivants :

Substance	0 gr. 2115
CO ²	0 gr. 6085
H ² O	0 gr. 1965

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁶ O ²
C %	78,46	77,80
H %	10,32	9,99

Les constantes de ce produit sont les suivantes :

d 16°5/4° = 0,961 ; nD 16°5 = 1,5383.

D'où : R_m = 85,38 ; calculé : 78,76 (Σ = 6,62).

Semi-carbazone : Petits cristaux presque incolores, fondant à 120° (après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant).

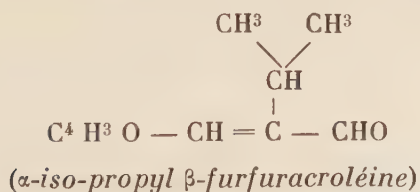
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 360
N	0 gr. 0478

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁹ O ² N ³
N %	13,28	13,165

ALDEHYDE α-ISOPROPYLFURFURYLIQUE



Cet aldéhyde a été obtenu comme les précédents et avec un bon rendement, en condensant le furfural et l'isopentanal.

Il constitue un liquide jaune pâle, assez mobile, à odeur agréable, se rapprochant de celle du bois de cèdre. Il bout à 82°/2 mm.

Ses constantes sont :

$d_{19^\circ/4^\circ} = 1,031$; $n_D^{20^\circ} = 1,5712$.

D'où : $R_m = 52,36$; calculé : 46,43 ($\Sigma = 5,93$).

Analyse :

Substance	0 gr. 2315
CO ²	0 gr. 624
H ² O	0 gr. 160

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ²
C %	73,34	73,13
H %	7,67	7,37

Semi-carbazone : Petits cristaux brillants, beige très clair, de PF.: 161°-162° (dans l'alcool bouillant).

Dosage d'azote :

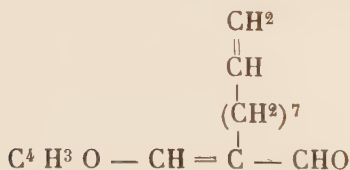
Substance	0 gr. 4195
N	0 gr. 0799

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁵ O ² N ³
N %	19,04	19,006

ALDEHYDE α -NONENYL-FURFURYLIQUE

(α -n-nonényl β -furfuracroléine)



J'ai obtenu ce composé par condensation du furfural et de l'aldéhyde undécylénique normal.

Le rendement est bon.

L'aldéhyde α -nonénylfurfurylique constitue un liquide jaune, peu mobile, brunissant rapidement à l'air et possédant une odeur faiblement ambrée.

Ses constantes sont : PE.: $155^{\circ}5/2$ mm. $1/2$.

$d_{18^{\circ}5} = 0,976$; $n_D 18^{\circ} = 1,5491$.

D'où : $R_m = 80,24$; calculé: $73,67$ ($\Sigma = 6,57$).

Analyse :

Substance	0 gr. 2405
CO ²	0 gr. 690
H ² O	0 gr. 200

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²² O ²
C %	78,25	77,99
H %	9,23	9,006

Le poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique, a donné les chiffres suivants :

Substance	0 gr. 208
Solvant (C ⁶ H ⁶)	19 gr. 430
Abaissement observée	0°,230

$$M = 51,2 \times \frac{0,208}{19,43 \times 0,23} \times 100 = 238,3$$

Calculé pour C¹⁶H²²O²: 246,1.

Semi-carbazone : Petites paillettes nacrées jaunes (cristallisées dans l'alcool bouillant). PF. : $110^{\circ}5$ - 111° .

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 452
N	0 gr. 061

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁵ O ² N ³
N %	13,5	13,86

Combinaison bisulfitique. — J'ai pu former la combinaison bisulfitique de cet aldéhyde, en le chauffant à reflux pen-

dant 80 heures, avec un excès de solution concentrée de bisulfite de sodium.

Cette solution claire, traitée par une lessive de soude concentrée vers 80° C, régénère l'aldéhyde α -nonénylfurfurylique.

Pour terminer ce chapitre, nous allons enfin examiner rapidement quelques *aldéhydes p-isopropyl α -alcoylcinnamiques*.

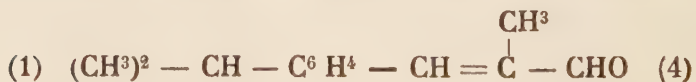
Ces dérivés, à odeurs intéressantes, s'obtiennent en employant les méthodes de préparation que nous avons indiquées précédemment.

Leur condensation est cependant plus difficile à obtenir et les rendements nettement inférieurs.

Le procédé de condensation en milieu alcoolique constitue dans cette famille de corps, la méthode la plus avantageuse à employer (1); en milieu aqueux, même à chaud, la condensation est très longue à effectuer.

Ces aldéhydes présentent des propriétés sensiblement analogues à celles des aldéhydes dont nous venons de parler.

ALDEHYDE α -METHYL p-ISOPROPYL CINNAMIQUE



Cet aldéhyde a été obtenu facilement par condensation de l'aldéhyde cuminique et du propanal (rendement 40 %). Il

(4) Procédé de condensation en une phase, tel, par exemple, celui préconisé par l'I. G. (voir ce mémoire, page 28) : addition de l'aldéhyde gras, goutte à goutte, dans une quantité suffisante de potasse alcoolique, contenant en dissolution l'aldéhyde aromatique. Dans ce cas, il y a lieu de noter que la température de + 10° indiquée par

constitue un liquide jaune, assez mobile, à odeur agréable de feuilles sèches.

Il bout à 120°/2 mm. 3/4.

Ses constantes sont les suivantes :

D 15°/4° = 0,986 ; nD 15° = 1,5830.

D'où : Rm. = 63,72; calculé: 58,18.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

Substance employée	0 gr. 2095
CO ²	0 gr. 6345
H ² O	0 gr. 166

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ O
C %	82,60	82,92
H %	8,80	8,57

Oxime : Cristallisé dans l'acool bouillant (paillettes blanches). PF. = 125°.

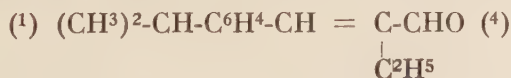
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 234
N	0 gr. 016

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ NOH
N %	6,84	6,89

ALDEHYDE α-ETHYL p-ISOPROPYLCINNAMIQUE



Il a été obtenu d'une façon analogue, en condensant l'aldéhyde cuminique et le butanal normal (rendement 30 %).

les auteurs, est insuffisante et une telle condensation ne donne que de mauvais rendements. Il est nécessaire pour améliorer cet état de choses, de prolonger la durée de condensation en ne faisant couler l'aldéhyde gras dans le mélange réactionnel, qu'avec une extrême lenteur (en 25 ou 30 heures) et en terminant par un léger chauffage (50° à 60°) durant quelques heures, toujours en présence d'une vive agitation.

C'est un liquide jaune, assez mobile, à odeur agréable se rapprochant de celle du « rhum ». Il bout à 128°/3 mm.

$d_{22^\circ} = 0,975$; $n_D 22^\circ = 1,5648$.

$R_m = 67,51$; calculé = 62,79.

Analyse :

Substance	0 gr. 2223
CO ²	0 gr. 6765
H ² O	0 gr. 188

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ O
C %	82,81	83,11
H %	8,94	8,97

Oxime : Petits cristaux blancs de PF. : 99°-100° (cristallisés dans l'alcool bouillant).

ALDEHYDE α -AMYL p-ISOPROPYLCINNAMIQUE



Cet aldéhyde a été préparé selon la méthode précédemment décrite, en condensant l'œnanthal et l'aldéhyde cuminique. (Rendement 25 % env.).

Il constitue un liquide jaune d'or, peu mobile, à odeur verte et rêche, assez agréable, légèrement cuminique.

PE. : 152°/2 mm. 3/4 ; D 14°/4° = 0,951; $n_D 14^\circ = 1,5520$.

$R_m = 82,12$; calculé = 76,65.

Analyse :

Substance	0 gr. 224
CO ²	0 gr. 6847
H ² O	0 gr. 196

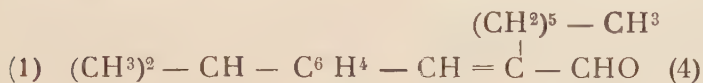
D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁴ O
C %	83,28	83,54
H %	9,69	9,90

Oxime : Cristallisée dans l'éther de pétrole. Cristaux prismatiques, incolores, fondant à 75°5.

Semi-carbazone : Petits cristaux blancs (cristallisés dans l'alcool bouillant). PF. = 197°-198°.

ALDEHYDE α-HEXYL p-ISOPROPYLCINNAMIQUE



Cet aldéhyde qui se présente comme le précédent, sous la forme d'un liquide jaune, peu mobile, à odeur verte un peu adoucie, a été obtenu avec un rendement voisin, par condensation de l'aldéhyde octylique normal avec l'aldéhyde cuminique.

Il bout à 160°/2 mm. 3/4.

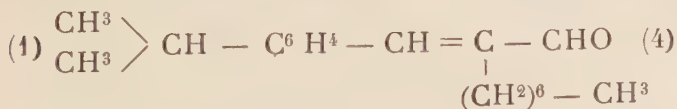
Ses constantes sont :

D 24°/4° = 0,932; n_D 24° = 1,5319.

Rm. = 85,88 ; calculé = 81,27.

Semi-carbazone : Petits cristaux blancs de PF. : 184°-185° (cristallisés dans l'alcool bouillant).

ALDEHYDE α-HEPTYL p-ISOPROPYLCINNAMIQUE



La condensation de l'aldéhyde cuminique avec l'aldéhyde nonylique normal nous a donné ce dérivé avec un assez bon rendement.

Il se présente sous forme d'un liquide visqueux, jaune d'or, à faible odeur verte et bouillant, sans altération, à 190°-192°/6 mm. 1/2.

Ses constantes sont les suivantes :

$D_{19}^{5/4} = 0,916$; $n_D^{22} = 1,5233$.

$R_m = 91,00$; calculé $= 85,88$.

Semi-carbazone : Cristallisée dans l'alcool bouillant.

P. F. $= 151^{\circ}$ -152°.

CHAPITRE IV

Remarques sur quelques produits secondaires obtenus au cours de ces condensations

J'ai indiqué, dans le second chapitre de ce mémoire, les diverses réactions rencontrées au cours de la condensation d'un aldéhyde gras et d'un aldéhyde aromatique. Je disais que parmi les réactions secondaires les plus gênantes, il fallait citer la condensation, sur lui-même, de l'aldéhyde gras mis en jeu; cette condensation est surtout importante dans la préparation des aldéhydes α -amyl- et α -hexyl-cinnamiques.

J'ai indiqué dans ce chapitre — et aussi au cours de la description des méthodes d'obtention de ces aldéhydes — que l'aldéhyde brut obtenu à la fin de la condensation, pouvait contenir de 2 à 25 % d' α -amyl-nonylénal, selon les conditions opératoires.

Pour réduire au minimum cette réaction secondaire, je me suis efforcé de déterminer la façon dont ce composé se formait au cours de la préparation de l'aldéhyde α -amylcinnamique. C'est pourquoi, j'ai, à deux reprises, condensé l'œnanthal sur lui-même, en présence de l'agent de condensation habituel et dans les conditions exactes de la technique que j'ai indiquée :

J'ai fait couler goutte à goutte et sous une agitation violente, durant 7 heures, 114 gr. d'œnanthal pur dans 400 cmc.

de lessive potassique à 3 %, maintenue à 90° C. Après avoir continué l'agitation deux heures encore, la masse a été refroidie, décantée, la couche huileuse supérieure a été ensuite lavée et rectifiée; elle a donné :

15 % d'œnanthal inattaqué ;

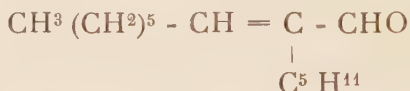
41 % d' α -amylnonylénal ;

10 % de queues de distillation, sans point d'ébullition fixe, le reste étant formé de produits de résinification.

La même condensation, en opérant en milieu alcoolique, a donné des résultats un peu différents :

A côté de quelques grammes d'œnanthal inattaqué, j'ai obtenu 40 % d'amylnonylénal, le reste (env. 50 %) étant constitué par un résidu indistillable sans décomposition (sous 4 mm. de pression).

L'AMYLNONYLÉNAL (œnanthylidène-œnanthal)



indiqué par A. Rosenthal (1), a été préparé depuis longtemps par Perkin (2) par action du chlorure de zinc ou d'une solution de potasse alcoolique sur l'œnanthal.

Il se présente sous la forme d'un liquide jaune pâle, assez mobile, à faible odeur rappelant un peu celle de l'huile d'olive.

Ses constantes (3) observées sont les suivantes :

PE. : 278°/747 mm. (corr.) ; 114°/3 mm. ; D. 17°8/4°=0,8466.
nD 17°8=1,4600.

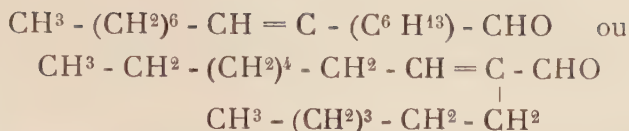
Rm : 68,02; calculé : 66,39.

L'aldéhyde octylique, condensé sur lui-même dans des conditions semblables, m'a donné l' α -HEXYL DECYLÉNAL :

(1) A. Rosenthal. *Deutsch. Parf. Zg.*, 1931, n° 1, p. 3.

(2) W.-H. Perkin, *Ber.*, 1882, **2**, 2803.

(3) A. Rosenthal (*loc. cit.*) indique les constantes suivantes :
PE. 5 mm. 130°; d 15° = 0,8520; nD 20° = 1,45962



Le traitement du produit brut, obtenu en fin de condensation, a donné :

7 % d'octanal inaltéré ;

35 % d' α -hexyl-décylénal ;

20 % d'un produit à point d'ébullition élevé, visqueux et coloré (Eb. 2 mm. 5 : 180-200°) ; le reste étant formé de produits de résinification indistillables.

Après purification, l' α -hexyldécylénal se présente sous la forme d'une liquide très peu coloré, se prenant vers + 18° en gros cristaux incolores, à odeur faible d'huile ;

Eb. 2,5 mm. = 131-132° ; d 20°/15 = 0,8402 ; nD 19°8 = 1,4552.

Rm. : 76,96 ; calculé : 75,63.

Analyse :

Substance	0 gr. 348
CO ²	1 gr. 0473
H ² O	0 gr. 3914

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ³⁰ O
C %	80,2	80,59
H %	12,5	12,69

Je suppose avec Rosenthal (*loc. cit.*) que le liquide visqueux à point d'ébullition élevé (Eb. 2 1/4 = 174° à 188° pour l' α -amyl-nonylénal et Eb. 2 1/2 : 180-200° pour l' α -hexyldécylénal) que je viens de signaler, est un aldéhyde formé par condensation d'une nouvelle molécule d'aldéhyde gras sur l' α -amyl-nonylénal ou l' α -hexyl-décylénal. Il fixe, en effet, le brôme et réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Je me propose d'éclaircir ultérieurement cette question que le manque de temps ne m'a pas permis de confirmer.

Je ne m'étendrai pas sur les autres produits secondaires obtenus au cours de cette série de condensations.

J'ai signalé que la réaction de Cannizaro y prenait une part active et donnait dans la préparation des aldéhydes α -alcoylcinnamiques, de 5 à 10 % d'acide benzoïque et d'alcool benzylique.

Le premier a été isolé des eaux mères où il existait à l'état de benzoate de potassium; il a été précipité par un acide minéral et purifié par cristallisations dans l'eau bouillante.

L'alcool benzylique a été isolé après plusieurs rectifications, des têtes de distillation d'aldéhyde α -alcoylcinnamique ; il a été transformé en acétate de benzyle et identifié par les méthodes habituelles.

J'ai pu noter, en outre, à côté de ces observations, la formation de petites quantités (jusqu'à 5 % du poids de l'œnanthal et 4 % du poids de l'octanal) d'acide gras, correspondant à l'aldéhyde employé (réaction de Cannizaro Titschenko). C'est ainsi que j'ai pu isoler et identifier dans les eaux mères, de petites quantités d'acide œnanthique et d'acide caprylique.

Ces observations montrent la complexité de ces condensations. Mais, comme je le disais au début de ce mémoire, le procédé de condensation que j'ai indiqué, réduit à un pourcentage infime toutes ces réactions secondaires, qui se manifestent avec plus ou moins de netteté, en utilisant les modes de condensation habituels.

TROISIÈME PARTIE

Hydrogénation des Aldéhydes α - Alcoyl-cinnamiques

Il m'a semblé intéressant d'étudier tout d'abord l'action d'un certain nombre de méthodes d'hydrogénation sur quelques uns des aldéhydes α -alcoylcinnamiques que je viens de décrire.

J'ai opéré plus particulièrement, au cours de ces essais sur les aldéhydes α -méthyl-, α -éthyl- et α -amylcinnamique ; parfois aussi sur l'aldéhyde α -isopropylcinnamique (1).

J'ai effectué l'hydrogénation de ces dérivés, en utilisant les méthodes suivantes :

(1) Ces notes étaient déjà rédigées lorsque j'ai pris connaissance, par le *Bulletin de la Société Chimique de France* (nov. 1931) de l'étude de MM. Bogert et Powell, parue quelques mois auparavant dans l'*Amer. Chem. Society*, 53, 7, 2747. Ces auteurs ont également étudié dans ce travail l'hydrogénation de aldéhydes α -éthyl et α -amylcinnamiques, mais en employant la méthode de Skita (Skita, Ber., 48 (1915) 1685) au Palladium colloïdal (sous 3 atmosphères de pression dans l'appareil à hydrogénation d'Adams). Ils citent les recherches de Skita qui avait déjà préparé par le Palladium colloïdal l'aldéhyde phénylpropylique à partir de l'aldéhyde cinnamique ; celles de Straus et Grindel (Ann. 439, 1924, 276) qui ont surtout obtenu l'alcool saturé, le carbure saturé correspondant et de petites quantités d'alcool non saturé. Ils ajoutent qu'ils ont obtenu en employant l'hydrogénation au Palladium colloïdal, l'aldéhyde, l'alcool et le carbure saturés correspondants et citent très rapidement les produits obtenus en appliquant cette méthode aux aldéhydes α -éthyl et α -amylcinnamiques.

Cette étude, en raison des différences de modes de réduction, ne

I. — Réduction d'après la méthode de Clemmensen (2).

II. — Catalyse sur nickel réduit sous pression ordinaire et sous pression réduite.

III. — Réduction d'après A. Brochet (3).

Seul le procédé d'hydrogénation catalytique sur nickel m'a donné des résultats intéressants.

Il semble qu'il y ait, en particulier dans l'hydrogénation sélective sous pression réduite, une méthode d'application générale possédant un intérêt pratique.

Je me suis efforcé, au cours de cette étude, de me placer dans des conditions permettant des vues sur une utilisation industrielle possible.

J'ai dû, en conséquence, opérer souvent sur des quantités importantes d'aldéhydes; ceci, pour me permettre, d'une part, l'étude plus facile et plus sûre des produits obtenus, d'autre part, pour me placer dans des conditions de préparation à tendance industrielle.

Pour la même raison, j'ai laissé de côté les méthodes utilisant les métaux coûteux ou leurs dérivés, tels le noir de platine (Skita) ou l'oxyde de platine (Voorhees et Adams) ou encore le palladium (Paal, Skita) et j'ai employé uniquement le *nickel*, réduit entre 290 et 300°, c'est-à-dire possédant une bonne activité moyenne.

J'ai enfin remplacé, dans le même but, les tubes catalytiques de puissance moyenne qui avaient permis mes autres recherches, par un tube métallique de grandes dimensions, que je vais décrire. J'ai pu ainsi, avec ce seul appareil, hydrogéner sous pression réduite et sous pression ordinaire, jusqu'à 500 gr. d'aldéhyde par heure.

fait pas double emploi avec la mienne. Bien au contraire, ces observations se complètent et se confirment.

De plus, comme j'ai obtenu au cours de ces recherches, des indications complémentaires sur les caractéristiques de quelques produits décrits par ces auteurs, je reproduirai intégralement mon travail original — qui garde tout son intérêt — dans le chapitre qui va suivre.

(Communication à la Section Lyonnaise
de la Société Chimique de France, le 15 avril 1932.)

(2) Orig. Comm. 8th. Intern. Congr. Appl. Chem., 7, 68 (1912); Ber. 1913, **46**, 1837; B. 47, 51 (1914) 687.

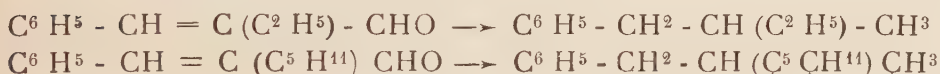
(3) A. Brochet, C. R., 1914, **158** 1351.

CHAPITRE PREMIER

Réduction par la Méthode de Clemmensen

Comme on le sait, cette méthode permet de réduire les aldéhydes et les cétones en hydrocarbures correspondants. On emploie, pour cette réduction, le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique commercial.

J'ai essayé de l'appliquer à l'aldéhyde α -éthylcinnamique, ainsi qu'à l'aldéhyde α -amylcinnamique, espérant obtenir, de la sorte, les carbures à chaîne saturée :



Je dois dire que les résultats obtenus n'ont aucunement répondu à mes espérances.

L'aldéhyde α -éthylcinnamique m'a donné, à côté de 40 % d'aldéhyde inaltéré et d'un résidu formé de produits de résinification, de petites quantités (10 %) de carbure saturé — et d'alcool α -éthylphénylpropylique (15 %).

Quant à l'aldéhyde α -amylcinnamique, il est resté sensiblement inattaqué; j'ai pu le séparer en fin d'opération d'une proportion importante (20 %) de produits de résinification indistillables.

A. — ESSAI DE RÉDUCTION DE L'ALDÉHYDE α -ÉTHYLCINNAMIQUE

Dans un ballon de 1.500 cc. surmonté d'un réfrigérant à reflux, j'ai placé 200 gr. de zinc fraîchement amalgamé (par con-

tact durant une nuit avec une solution de HgCl_2 (à 5 %); l'addition de 600 gr. d' HCl commercial a provoqué un dégagement d'hydrogène qui a été régularisé par un chauffage approprié. L'aldéhyde (80 gr.) a été ajouté en 2 heures environ; après 4 heures de réaction, nouvelle addition de 100 gr. d'acide chlorhydrique, suivie d'une autre addition semblable, 4 heures après.

Après 20 heures de réduction, le produit, après refroidissement, a été neutralisé, décanté, lavé et distillé. Il a donné finalement :

7 gr. de carbure saturé: $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{-CH}^3$;

10 gr. d'alcool saturé : $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{-CH}^2\text{OH}$, qui a été transformé en son acétate, et

30 gr. d'aldéhyde α -éthylcinnamique, régénéré de sa combinaison bisulfite.

B. — ESSAI DE RÉDUCTION DE L'ALDÉHYDE α -AMYL CINNAMIQUE

J'ai opéré de la même manière, sur 90 gr. aldéhyde α -amylcinnamique, en employant 90 gr. de zinc amalgamé et 600 gr. d'acide chlorhydrique commercial ajouté, peu à peu, dans la masse réactionnelle.

Par chauffage approprié, j'ai obtenu un dégagement régulier d'hydrogène. La réduction a duré 20 heures. Après ce temps, le produit a été décanté, neutralisé et lavé comme précédemment; puis fractionné, après dessiccation sur chlorure de calcium.

La réduction est cependant presque nulle; je n'ai pu obtenir que 5 % environ de carbure correspondant (α -amylphénylpropane); le reste étant formé uniquement d'aldéhyde inattaqué et d'une quantité notable de produits de résinification.

Ces observations semblent prouver que cette méthode de réduction, si pratique dans beaucoup de cas, se montre très médiocre dans l'hydrogénation de l'aldéhyde α -éthylcinnami-

que et, pratiquement nulle, avec l'aldéhyde α -amylcinnamique. Ceci paraît pouvoir s'expliquer par l'action protectrice exercée — au moins avec ce mode de réduction — par la lourdeur de la chaîne α -alcoylsubstituée, qui provoque une inertie réactionnelle d'ordre stérique.

CHAPITRE II

Réduction par Catalyse sur Nickel réduit

L'hydrogénation sur nickel réduit présente une action destructive sur les aldéhydes (1). Il se forme très généralement le carbure saturé, avec dégagement d'oxyde de carbone



D'après G. Mingasson (2), l'aldéhyde benzoïque, catalysé sur nickel, n'est pas touché jusqu'à 180°, mais à 220° l'attaque est très rapide et donne, par hydrogénation et par coupure, des quantités sensiblement égales de toluène et de benzène.

Je n'ai jamais eu jusqu'ici l'occasion de répéter ces expériences; par contre, j'ai pu faire, il y a quelques années, des observations que je n'ai pas publiées, sur l'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique. Cet aldéhyde constituant le premier terme de la série que je viens d'étudier, il me semble utile de rappeler brièvement les résultats que j'avais alors obtenus.

De l'aldéhyde cinnamique catalysé sur nickel à 190-200°, m'avait donné, à côté de produits gazeux que je n'avais pu recueillir, environ 50 % d'hydrocarbures, dont une quantité importante de styrolène. Le reste, en dehors d'un résidu assez important, était formé en majeure partie, d'alcool phényl-

(1) Sabatier et Senderens. *Ann. Ch. et Pharm.*, 1905, **4**, 474.

(2) G. Mingasson, Thèse, Lyon 1927.

propylique, souillé de très petites quantités d'alcool cinnamique.

Le même aldéhyde, hydrogéné sous pression réduite (6 mm.) et vers 185-195°, m'avait permis de constater la production, à côté de petites quantités (5 à 10 %) de carbures, d'une proportion importante d'aldéhyde et d'alcool phénylpropyliques.

Ces observations m'ont poussé à étudier d'une façon plus approfondie l'hydrogénation sur le nickel réduit, des aldéhydes α -alcoylcinnamiques et, comme on le verra dans un instant, j'ai obtenu des résultats encourageants.

Je ne décrirai pas par le détail le processus opératoire de Sabatier et Senderens, trop connu pour y revenir ici.

Je dirai seulement que j'ai utilisé, au cours de mes travaux, un appareil étanche, semblable à celui que je décrirai lors de l'étude de la catalyse sous pression réduite de mes aldéhydes.

J'ajouterai cependant que j'ai obtenu les meilleurs résultats en opérant avec une légère dépression dans l'appareil (10 à 15 mm. de Hg) durant toute l'hydrogénation; de plus, en fin d'opération et au moment de couper le courant de chauffage, j'ai eu soin régulièrement — avec les précautions voulues — de brancher l'appareil sur le vide durant quelques instants.

Cette dépression et cette aspiration m'ont permis de réduire la durée du contact des aldéhydes avec le nickel et de récupérer une quantité importante de produits retenus par le catalyseur.

Hydrogénation Catalytique sous pression réduite

Avant d'indiquer les résultats que j'ai obtenus en employant cette méthode pour l'hydrogénation des aldéhydes α -alcoylcinnamiques, il me paraît utile de rappeler ici quelques extraits de travaux antérieurs, particulièrement intéressants.

La méthode d'hydrogénation catalytique de Sabatier et Senderens, qui présente une efficacité et un intérêt considérables dans un très grand nombre de cas, se montre parfois fort difficile à employer, avec des corps se décomposant facilement (par distillation) ou susceptibles de déshydratation.

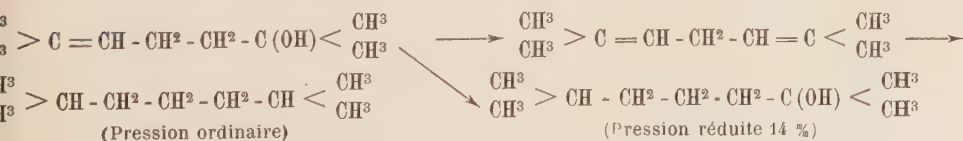
Elle présente surtout, avec les produits délicats, tels que ceux que j'ai décrits, l'inconvénient d'être un peu trop brutale.

Ce fait avait incité V. GRIGNARD à étudier et à appliquer *l'hydrogénation sous pression réduite*.

Dans une conférence devant la Section Lyonnaise de la Société Chimique de France, le 19 janvier 1928, V. GRIGNARD ⁽³⁾ exposait, avec le résultat de ses recherches, tout l'intérêt d'une telle méthode et les espoirs que l'on était en droit de fonder sur elle : sélectivité avancée, rendements élevés, stabilité des produits engendrés dans les conditions exposées.

Dans cette conférence, ce savant donnait un compte rendu précis des résultats obtenus dans cette voie, avec la collaboration de deux de ses élèves, R. Escourrou ⁽⁴⁾ et G. Mingasson ⁽⁵⁾.

Avec R. Escourrou, il signalait la douceur de l'hydrogénation sous pression réduite ; il précisait que la fixation d'hydrogène en résultant « *est moins active, mais infiniment plus sélective* » que sous la pression ordinaire. Etudiant l'hydrogénation des méthylhepténols, ils arrivent à cette conclusion : ces alcools non saturés, hydrogénés sur Ni vers 200° selon le procédé de Sabatier et Senderens, subissent une déshydratation donnant uniquement les hydrocarbures saturés :



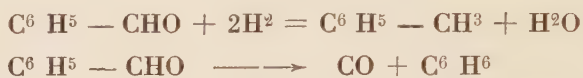
(3) V. Grignard, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 473.

(4) V. Grignard et R. Escourrou, *C. R.*, 1923, **177**, 93.

(5) V. Grignard et G. Mingasson, *C. R.*, 1927, **185**, 1552.

Si, au contraire, on opère cette hydrogénation sous pression réduite, on obtient presque uniquement, les alcools saturés correspondants (méthylheptanoïs).

Avec G. Mingasson (6), il a étudié un certain nombre d'hydrogénations dans le vide, fort intéressantes certes, mais qu'il ne m'est pas possible de rapporter ici sans m'éloigner considérablement de mon sujet (7). Je retiendrai seulement leur étude de l'hydrogénation du benzaldéhyde qui, sous pression ordinaire, à 200°, leur a donné 58 % de toluène, le reste étant du benzène formé par dissociation :



Sous pression réduite, au contraire, à 150° (et sous 100 mm.) ils ont obtenu 67 % d'alcool benzylique (alors qu'à 150° sous 25 mm. ils n'avaient transformé que 40 % d'aldéhyde en alcool benzylique). Cette remarque indiquait donc la possibilité d'arrêter la réaction à la formation de l'alcool.

Ces observations m'ont incité à appliquer cette méthode pour l'hydrogénation de mes aldéhydes, plus complexes et qui, d'après leur structure, devaient se montrer plus délicats que les aldéhydes aromatiques de formule simple, tel le benzaldéhyde.

C'est ainsi que j'ai pu, parallèlement aux observations précitées, obtenir dans un grand nombre de cas des alcools sa-

(6) Mingasson, thèse, Lyon, 1927

(7) V. Grignard et G. Mingasson sont arrivés en utilisant cette méthode à déterminer le mécanisme de l'hydrogénation des phénols en prouvant que dans cette hydrogénation les tétrahydrophénols (cyclohexanones-énols) constituent la première phase de la réduction. Ces auteurs purent également sous 300 mm. de pression, réduire des chlorures d'acides aromatiques en aldéhydes correspondants. C'est ainsi qu'ils ont obtenu à partir du chlorure de benzoyl, le benzaldéhyde avec un rendement de 60 %. *Le vide avait ainsi permis, d'une part l'arrêt de l'hydrogénation à la première phase, d'autre part la stabilisation des produits, aldéhyde et chlorure d'acide, en présence du catalyseur.* M. V. Grignard a, de plus, dès 1922, avec R. Escourrou, réalisé la réduction intégrale du géraniol en citronellol, sous pression réduite, sur l'oxyde de platine, vers 130°.

turés; mais une proportion notable de carbure saturé correspondant, se forme en même temps et si, pour une raison quelconque, la température vient à s'élever, ces alcools sont réduits à leur tour et l'on obtient uniquement l'hydrocarbure saturé.

Il semblait donc très intéressant d'obtenir par catalyse ménagée — et ceci régulièrement — des corps intermédiaires : aldéhydes saturés et alcools correspondants.

Appareil à Catalyse

J'ai dû transformer complètement l'appareil utilisé par MM. Escourrou et Mingasson. Il présentait d'abord de grandes difficultés de montage, étant entièrement en verre soudé, et ne pouvait être utilisé que pour des opérations portant sur de très petites quantités de produits à hydrogéner (8).

Désirant établir un appareil industriel, j'ai dû partir d'éléments divers, d'assez grandes dimensions, facilement interchangeables, peu fragiles, aussi peu coûteux que possible, cependant parfaitement étanches.

Comme on peut le prévoir, j'ai eu de sérieuses difficultés à concilier ces conditions nettement contradictoires.

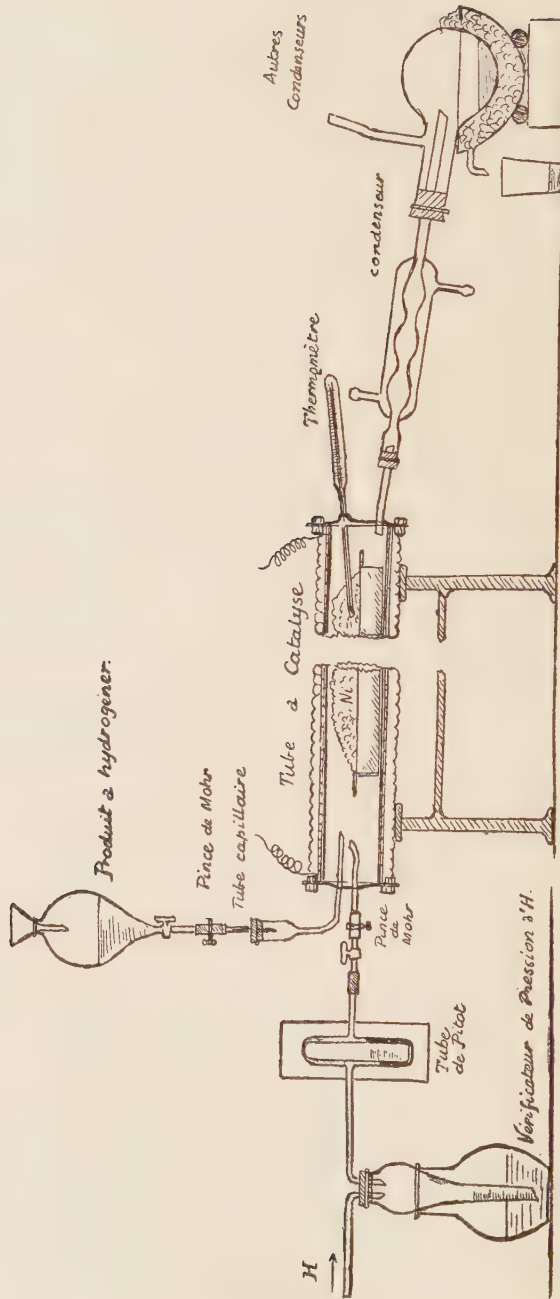
J'y suis arrivé cependant, en restant dans les conditions que je m'étais proposées : simplicité, prix de revient réduit, solidité, grande puissance, étanchéité totale.

Voici les caractéristiques du premier appareil, établi sur ces principes, qui m'a donné toute satisfaction.

GÉNÉRATEUR D'HYDROGÈNE

J'ai utilisé l'hydrogène électrolytique, contenu dans les

(8) L'appareil que je vais décrire comporte une « capacité de catalyseur » 100 fois supérieure à celle du dispositif employé par ces auteurs.



bombes d'acier livrées par le commerce. Un manomètre détendeur en règle de débit.

J'ai employé, tour à tour, un tube de Pitot; puis un appareil vérificateur de débit à huile de vaseline colorée, dont les photos ou schémas ci-joints, permettront une facile compréhension.

VÉRIFICATEUR

Au début, j'ai fait passer l'hydrogène dans un laveur contenant une solution acide de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Na}^2$, puis sur un tube de quartz de petit diamètre, chauffé au rouge et contenant de la toile de cuivre, suivi d'un petit condenseur et d'un long tube rempli de morceaux de CaCl^2 et de potasse fondue; à la sortie de ce tube était monté l'appareil vérificateur contenant de l'huile de vaseline colorée en bleu, précédant immédiatement le tube à catalyse.

Par la suite, j'ai reconnu que cette purification n'était pas absolument indispensable et je me suis contenté du laveur à solution chromique, suivi d'un tube à CaCl^2 relié à l'appareil vérificateur de débit.

Dans quelques opérations je me suis même abstenu de toute purification de l'hydrogène, sans avoir à observer d'inconvénients immédiats.

Le débit de l'hydrogène est réglé au mano-détendeur; le tube de Pitot et le vérificateur permettent de le contrôler avec plus d'exactitude; une robuste pince à vis serrant un raccord en caoutchouc à vide, règle simplement la quantité d'hydrogène arrivant dans le catalyseur. (J'ai dans mes derniers essais ajouté, immédiatement avant cette pince à vis, un bon robinet de verre destiné à parer à une défaillance possible de la pince).

TUBE CATALYSEUR

Il est formé d'un tube cylindrique en tôle d'acier de 1 m. 30 de longueur et 0 m. 076 de diamètre intérieur; fermé par

2 couvercles à brides, serrés, chacun, par 8 boulons; deux joints en carton d'amiante huilé permettent une fermeture hermétique. Dans ce tube est placé un panier demi-cylindrique en fer (perforé de nombreux petits trous), dans lequel est placé le catalyseur. Celui-ci est formé d'amiante nickelée préparée avec les précautions classiques et étendu en couches alternées de billes minuscules et de petits fragments irréguliers. Ces derniers servent, de plus, à remplir le panier au moment du montage; le tube est ainsi presque entièrement garni de catalyseur.

La réduction a lieu, comme d'habitude, à 290-300°.

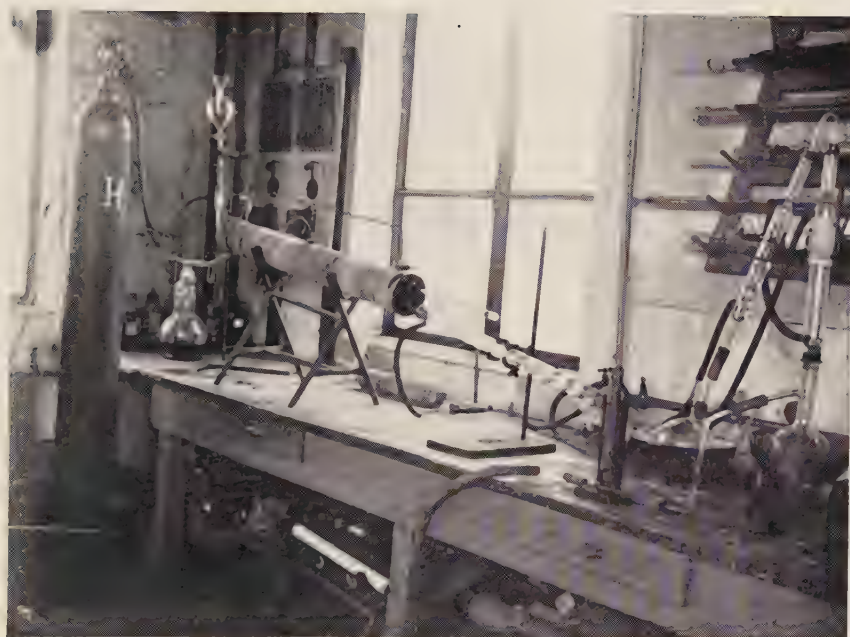
Un thermomètre à longue tige pénètre dans la masse catalytique et indique avec précision sa température réelle.

Le liquide à hydrogéner est placé dans une boule à robinet de 1 litre. Son débit est réglé par passage à travers un tube capillaire, débouchant dans une allonge courbée dont l'autre extrémité aboutit dans le tube catalyseur, un peu en avant de l'arrivée d'hydrogène. Ceci permet, grâce à la courbure des tubes, une succion tourbillonnaire, favorable à la diffusion des vapeurs d'aldéhyde dans l'espace mort précédant immédiatement la masse catalytique.

Sur le couvercle postérieur, est soudé à l'autogène, un tube de fer de 15 mm. de diamètre, relié à un puissant réfrigérant à boules; un ballon à tubulure, refroidi par un mélange réfrigérant, recueille le liquide condensé.

La condensation est complétée par deux autres réfrigérants à boules et à serpent, ascendant et descendant; ce dernier aboutit à un gros ballon à tubulure latérale, également bien refroidi. La tubulure de sortie est enfin reliée à la canalisation de vide, après interposition d'un manomètre différentiel à mercure.

Les raccords sont en bon caoutchouc à vide; les bouchons employés sont soigneusement enduits de mastic, formé de talc pétri avec une petite quantité de silicate de soude; ce



Appareil à catalyse sous pression réduite
Vue d'ensemble

mastic est lui-même recouvert d'une couche de silicate de soude.

L'appareil terminé est vérifié au vide ; il doit être parfaitement étanche. Le seul inconvénient d'un tel dispositif réside en la difficulté de séparer les produits condensés. Il faut alors prendre certaines précautions et dépasser légèrement la pression ordinaire dans le tube catalyseur, par seule introduction d'hydrogène, pour permettre le démontage du ballon condenseur sans rentrée d'air dans le tube.

J'ai simplifié un peu cette opération, plus facile à faire qu'à décrire, par le remplacement, sur les ballons condenseurs, des bouchons de liège par des bouchons de caoutchouc.

J'ai enfin amélioré cet ensemble, en interposant entre le premier réfrigérant à boules et le premier condenseur, un tube à trois voies suivi d'un gros robinet rodé, qui permet de séparer le tube catalytique, maintenu sous vide, du condenseur que l'on peut vider facilement; un siphon hermétiquement fermé durant la catalyse et dont l'une des branches plonge au fond du condenseur, permet aisément cette séparation sans aucun démontage et en quelques secondes.

Cet appareil, appelé certainement à être amélioré par la suite, m'a donné les résultats les plus encourageants.

L'hydrogénation sous pression réduite de quantités importantes d'aldéhydes a été réalisée rapidement et dans des conditions très normales.

J'ai monté également un appareil basé sur les mêmes principes, mais beaucoup plus petit, qui m'a permis l'hydrogénation régulière des aldéhydes que je ne possédais qu'en quantités moins importantes.

Le tube catalyseur était formé simplement d'un tube de quartz de 40 cm. de long et 40 mm. de diamètre intérieur, chauffé électriquement et garni entièrement d'amiante nickelée en très petits fragments. Le reste de l'appareil (arrivée de l'hydrogène, introduction de l'aldéhyde à catalyser, condensation des vapeurs, etc.) est identique au dispositif que je

viens de décrire, mais de dimensions évidemment plus restreintes.

La capacité catalytique de ce tube est d'environ 500 cmc; c'est-à-dire 10 fois supérieure à celle du tube utilisé par R. Escourrou et G. Mingasson ⁽⁹⁾ dans leurs essais.

Ce tube, que j'appellerai de moyenne puissance, a parfaitement fonctionné et sans affaiblissement, pendant plus de trois mois; il m'a permis de mener à bien l'hydrogénation des aldéhydes les plus divers, sans aucune difficulté.

J'avais soin, lorsque je me proposais de catalyser un aldéhyde différent de celui utilisé jusqu'alors, de « *laver* » le nickel catalyseur, soit en faisant passer dans le tube vers 360° et sous un vide relatif (sous atmosphère d'hydrogène) une petite quantité de l'aldéhyde à catalyser et en séparant, à deux et trois reprises s'il le fallait, les produits de condensation obtenus; soit en faisant passer, goutte à goutte, en présence d'hydrogène (vers 200°) une petite quantité de butanol qui permettait un nettoyage très satisfaisant du catalyseur.

Le tube était alors prêt à hydrogéner le nouvel aldéhyde.

PARTIE EXPERIMENTALE

J'ai hydrogéné par ce moyen :

- 1° *L'aldéhyde α -méthylcinnamique*; .
- 2° *L'aldéhyde α -éthylcinnamique* ;
- 3° *L'aldéhyde α -isopropylcinnamique* ;
- 4° *L'aldéhyde α -amylcinnamique*.

La réduction d'un de ces aldéhydes $C^5H^6-CH=C(R)-CHO$ pouvait permettre théoriquement l'obtention des dérivés suivants :

Par fixation de H^2 :

soit l'aldéhyde saturé $C^6H^5-CH_2-CH(R)-CHO$,

soit l'alcool non saturé $C^6H^5-CH=C(R)-CH_2OH$.

(9) E. Escourrou (*loc. cit.*); G. Mingasson (*loc. cit.*).

Par fixation de 2 H², l'alcool saturé C⁶H⁵-CH²-CH(R)-CH²OH.

Par fixation de 3 H², le carbure saturé correspondant



ceci, en supposant l'hydrogénation normale, et en négligeant l'hypothèse de carbures non saturés et de produits complexes résultant d'une coupure de la molécule ou de l'hydrogénation du noyau.

En fait, je ne me suis pas aperçu, au cours de ces essais, de la production de tels produits; de même, je n'ai pas obtenu l'alcool non saturé, pas plus que le carbure éthylénique et j'ai rencontré régulièrement, soit l'aldéhyde saturé (dans les deux premiers termes), soit un mélange d'alcool et de carbure saturés correspondants.

Il faut préciser que toutes autres conditions égales, chacun de ces aldéhydes, bien que répondant à ces observations générales, s'est comporté différemment, en orientant plus ou moins la réaction dans un sens ou dans l'autre.

C'est ainsi que l'aldéhyde saturé, obtenu avec l'aldéhyde α -méthylcinnamique, n'a pas été obtenu avec l'aldéhyde α -isopropylcinnamique; il n'a été rencontré qu'à l'état de traces et dans des conditions très spéciales (réduction lente vers 240° avec gros excès d'hydrogène, sous pression réduite) avec l'aldéhyde α -amylcinnamique.

De même, l'alcool saturé a été plus facile à obtenir avec les 3 premiers aldéhydes cités, qu'avec l'aldéhyde α -amylcinnamique qui a surtout donné, dans les conditions expérimentées, le carbure saturé correspondant C⁶H⁵-CH²-CH(C⁵H¹¹)-CH³, l' α -amyl β -phénylpropane.

Température. — La température la plus avantageuse à utiliser pour ces hydrogénations, semble être comprise entre 230 et 240° sous pression ordinaire, 200° à 210° (dans quelques cas 240°) sous pression réduite.

En dessous de ces chiffres, une certaine quantité d'aldéhyde inaltéré se retrouve dans les condenseurs; au-dessus, on aug-

mente beaucoup le rendement en carbure saturé, au détriment de l'aldéhyde saturé tout d'abord, puis de l'alcool saturé.

Bien que l'on puisse envisager une variation de température comme un moyen d'orienter la réaction vers la production d'un corps déterminé, les limites permises en pratique semblent comprises entre 190° et 250°; cette variation, bien étudiée dans chaque cas, peut permettre une sélectivité intéressante.

Pression. — J'ai opéré sous pression réduite, jusqu'à 5 mm. de Hg. J'ai remarqué que ces basses pressions ne donnaient pas une sélectivité meilleure que celle obtenue sous 20 à 25 mm. de mercure.

La pression augmentant, on serait tenté de croire que cette sélectivité s'annule rapidement, il n'en est rien cependant et il faut que cette pression soit déjà élevée pour constater un affaiblissement de cette propriété. Chaque corps, d'ailleurs, réagit à sa manière, c'est-à-dire plus ou moins facilement, à température constante et sous une même pression.

C'est ainsi que j'ai obtenu d'excellents résultats dans la réduction de l'aldéhyde α -éthylcinnamique, en opérant à 200° et sous une pression de 230 mm. : j'ai obtenu l'aldéhyde α -éthylphénylpropylique (15 % env.), l'alcool correspondant (20 %) et le carbure $C^6H^5-CH^2-CH(C^2H^5)-CH^3$.

Sous un vide de 5 mm. à 175-180°, j'avais obtenu surtout l'aldéhyde saturé et de l'aldéhyde α -éthylcinnamique inattaqué, à côté de très peu d'alcool et de traces de carbure saturé.

Sous pression ordinaire et à 200°, j'ai trouvé uniquement un mélange de carbure saturé (32 %) et d'alcool α -éthylphényl-propylique (50 %).

Il est donc possible, on le voit, en faisant varier d'une façon judicieuse, la température d'une part et la pression de l'autre, de diriger la réaction vers la production optima du pro-

duit que l'on désire obtenir et je crois qu'il y a là une nouvelle méthode de préparation de dérivés qu'il était jusqu'ici difficile d'obtenir.

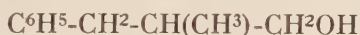
Hydrogénation de l'Aldéhyde α -Méthylcinnamique

Par hydrogénation de cet aldéhyde, j'ai obtenu en proportions variables, selon les conditions expérimentales :

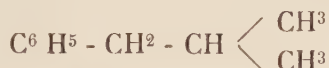
L'aldéhyde α -méthyl β -phénylpropylique



L'alcool α -méthyl β -phénylpropylique



L'isobutylbenzène (α -méthyl β -phénylpropane)



La séparation de ces dérivés a été effectuée de la façon suivante :

Le produit brut, obtenu par hydrogénation, a été agité avec une solution concentrée de SO^3NaH ; la combinaison bisulfitique formée, a été essorée et purifiée par lavages à l'éther, puis décomposée en solution aqueuse et vers 80° par la soude étendue. L'aldéhyde ainsi régénéré a été lavé, séché et distillé.

La couche insoluble séparée, lavée, séchée et rectifiée, donne d'abord le carbure, à point d'ébullition le moins élevé, puis l'alcool, après élimination de quelques têtes, en distillant le résidu sous pression réduite. L'alcool purifié par transformation en son acétate et saponification a été finalement rectifié.

J'ai employé ce mode opératoire, sans modification, pour les autres essais d'hydrogénation d'aldéhydes α -méthyl- et α -éthyl-cinnamiques.

Pour les aldéhydes α -isopropyl- et α -amylcinnamique, j'ai suivi la même marche, en y apportant la modification suivante :

Le produit brut à séparer a été soumis à une ébullition de 12 à 15 heures, en présence d'une solution concentrée de SO^3NaH ; tout l'aldéhyde a formé, au bout de ce temps, une combinaison soluble. J'ai isolé la couche huileuse surnageante qui renferme un mélange d'alcool et de carbure, mélange qui a été séparé comme précédemment.

La solution bisulfite a été diluée de deux fois son volume d'eau chaude, soumise à deux extractions au benzène, réchauffée vers 80° , après décantation de la couche benzénique et l'aldéhyde a été régénéré par addition, sous agitation, de lessive de soude étendue. Après les lavages habituels, le produit a été purifié par rectification.

1° Sous pression ordinaire à 175° , 200 gr. d'aldéhyde α -méthylcinnamique, m'ont donné 140 gr. de produit brut hydrogéné ($D_{17^\circ/15^\circ} = 0,965$; $n_D 20^\circ = 1,5195$), qui a fourni 10 % de carbure (Eb. $160-170^\circ$), 12 % d'aldéhyde saturée et 40 % d'alcool.

2° Une autre opération semblable, mais à 200° C. a donné un produit brut ($D_{17^\circ} = 0,950$; $n_D 20^\circ = 1,514$) renfermant 8,70 % d'aldéhyde (oximation), 60 % d'alcool α -méthylphénylpropylique et 10 % de carbure saturé, à côté de 7 à 8 % de carbures de dégradation à bas point d'ébullition.

3° Sous pression moins élevée (P. 670 mm. de Hg), j'ai obtenu à $210-220^\circ \text{ C.}$ à partir de 200 gr. d'aldéhyde :

Un produit brut (180 gr.) titrant 27,7 % d'aldéhyde ($n_D 21^\circ = 1,5198$), qui m'a donné :

- 15 % d'aldéhyde saturé ;
- 30 % de carbure saturé ;
- 30 % d'alcool saturé, et
- 20 % de produits de résinification.

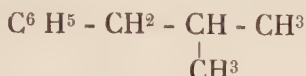
En raison de la grande volatilité des produits obtenus, je

n'ai pas soumis l'aldéhyde α -méthylcinnamique à l'hydrogénation sous une pression inférieure.

Voici les caractéristiques observées sur ces dérivés :

ISOBUTYLBENZÈNE ⁽¹⁰⁾

(α -méthyl β -phénylpropane)



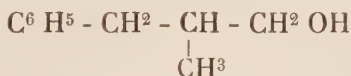
Liquide incolore, très mobile, à odeur benzénique.

PE.: 165°5/744 (corr.) ; D 19°5/4° = 0,8690; nD 20°5 = 1,4967

Rm.: 45,19; calculé: 44,78.

ALCOOL α -MÉTHYL β -PHÉNYLPROPYLIQUE

(Alcool α -méthylbenzyléthylque)



A été préparé par Guerbet ⁽¹¹⁾ à côté de produits secondaires, en chauffant vers 220° le benzylate de sodium avec l'alcool propylique (rendement voisin de 15 % de la théorie).

Cet auteur indique comme propriétés : liquide huileux, incolore, bouillant à 244-246°, odeur un peu lilas, d 20°/0 = 0,9841.

J'ai trouvé :

Liquide incolore, visqueux, à odeur très douce, agréable.

PE.: 92°5-93°/2 mm. 3/4; D 20°8/15° = 0,986; nD 18°5 = 1,525.

Rm.: 46,61; calculé: 46,30.



Son acétate. — $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH-CH}^2\text{O-CO-CH}^3$, a été préparé par chauffage, durant 7 heures, avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude anhydre.

(10) Beilstein V. 414, indique : PE. 167° (Radziszewski); 169°/760 (Perkin) D 15°/15° = 0,8714; nD 7°9 = 1,4985.

(11) M. Guerbet, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, **3**, 942.

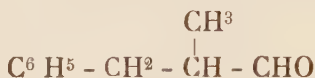
Il constitue un liquide incolore, mobile, à odeur d'acétate de cinnamyle. Eb. 98°/2 mm. 1/2.

D 22°/16° = 1,000 ; nD 22°5 = 1,497.

Rm. : 56,23; calculé: 55,66.

ALDÉHYDE α -MÉTHYL β -PHÉNYLPROPYLIQUE

(Aldéhyde α -méthyl-hydrocinnamique)



Il a été préparé par V. Miller et Rohde ⁽¹²⁾ par chauffage du sel de baryum de l'acide méthylhydrocinnamique; ils indiquent seulement un point d'ébullition de 226-227° (corr.) 129-130°/19 mm.

D'autres auteurs ⁽¹³⁾ l'ont préparé à leur tour par différentes méthodes.

Je l'ai obtenu, sous forme d'un liquide assez mobile, incolore, bouillant à 80°/2 mm. D 21°/15° = 0,991 ; nD 21° = 1,526.

Hydrogénation de l'Aldéhyde α -Éthylcinnamique

Cet aldéhyde m'a donné à la réduction des résultats à peu près analogues, c'est-à-dire, un mélange de :

α -ÉTHYL β -PHÉNYLPROPANE

(2 *benzyl n-butane*)



(12) V. Miller et G. Rohde, Ber., 1890, **23**, 1079.

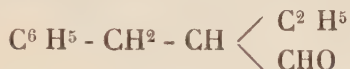
(13) Hackhofer, Monatsh., 1901, **22**, 103; Béhal, Sommelet et Chem. Cent., 1906, **11**, 1791; G. Darzens, C. R. 1904, **139**., 1214.

ALCOOL α -ÉTHYL β -PHÉNYLPROPYLIQUE

(2 *benzyl n-butanol*)



ALDÉHYDE α -ÉTHYLPHÉNYLPROPYLIQUE



1° Sous pression ordinaire (température 200°), j'ai obtenu, à partir de 150 gr. d'aldéhyde α -éthylcinnamique, 125 gr. de produit hydrogéné (d 18° = 0,916; nD 17° = 1,5024; aldéhyde 5,60 % (oxim.); indice saponification après acétylation : 166. J'ai isolé 30 % de carbure saturé et 35 % de α -éthyl- β -phénylpropanol.

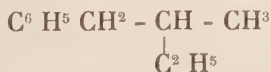
2° Sous pression réduite à 230 mm. de mercure (température 225°-230°), 200 gr. d'aldéhyde. Recueilli 190 gr. de produits condensés (d 18° = 0,958; n 21° = 1,5258; aldéhyde 48,80 % (oxim.).

Ces produits ont donné : 10 % de carbure, 35 % d'aldéhyde saturé, à côté de très petites quantités d'aldéhyde non saturé inaltéré et 25 % d'alcool saturé.

3° Sous pression réduite (sous 10 mm. de Hg), température 170-180°, 200 gr. d'aldéhyde. Recueilli 184 gr. de produits (D 19° = 0,981; nD 20° = 1,5452; aldéhyde 77 % (oxim.) qui ont donné 40 % d'aldéhyde saturé, à côté d'aldéhyde initial et 15 % d'alcool saturé.

α -ÉTHYL β -PHÉNYLPROPANE

(*Phényl-1 méthyl-2 butane*)



Il avait été obtenu par Dumesnil (14) par action de NaNH_2 sur le ω -méthyl- ω -éthyl- ω -benzylacétophénone (PE. 102°).

(14) Ann. Ch., 1917 (9), **8**, 91.

MM. Bogert et Powell ⁽¹⁵⁾ le rencontrent dans la réduction de l'aldéhyde α -éthylcinnamique, par le procédé de Skita ; ils le signalent seulement comme un liquide de Eb. 30 = 98-100° et 190°/710 mm., à odeur voisine du safrol.

J'ai isolé ce carbure sous forme d'un liquide très mobile, à odeur pénétrante, bouillant à 185°7/737 mm. (corr.).

D 20°/15° = 0,8622; nD 20° = 1,4901.

Rm.: 49,68; calculé: 49,40.

Analyse :

Substance	0 gr. 245
CO ²	0 gr. 806
H ² O	0 gr. 231

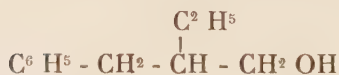
D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶
C %	89,72	89,11
H %	10,48	10,88

ALCOOL α -ÉTHYL β -PHÉNYLPROPYLIQUE

(Alcool α -éthyl benzyléthylque)

α -éthyl β -phényl propanol-1



Il a été obtenu par M. Guerbet ⁽¹⁶⁾, qui le décrit comme un liquide huileux de PE. 258°-261° et D 20°/0° = 0,978, à odeur de lilas; Braun, Röhmer et leurs collaborateurs ⁽¹⁷⁾ le citent ensuite (produit à odeur rosée de Eb. 13 = 134-135°); Bogert et Powel ⁽¹⁵⁾ disent qu'il bout à 256-257°/755 et à 105-107°/4 mm.

J'ai obtenu cet alcool sous forme d'un liquide incolore, visqueux, à odeur agréable, légèrement musquée, dans la note « trèfle », et bouillant à 102°-103°/2 mm. 3/4.

(15) M. Bogert et Powell (*loc. cit.*).

(16) M. Guerbet (*loc. cit.*).

(17) Braun, Röhmer, *Ann.*, 451, **50**, 1926.

D $13^{\circ}5/4^{\circ} = 0,9725$; nD $13^{\circ}5 = 1,5201$.

D'où : Rm. : 51,16 ; calculé : 50,92.

Analyse :

Substance	0 gr. 395
CO ²	1 gr. 168
H ² O	0 gr. 345

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O
C %	80,6	80,42
H %	9,7	9,85

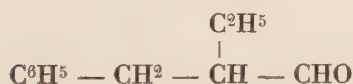
Son acétate est obtenu facilement par ébullition à reflux avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, et constitue un liquide incolore, mobile, à odeur assez agréable, bouillant à 110-111°/2 mm. 3/4.

D $21^{\circ}/15^{\circ} = 0,987$; nD $22^{\circ}6 = 1,4915$.

Rm. : 60,5; calculé : 60,28.

ALDÉHYDE α -ÉTHYL PHÉNYLPROPYLIQUE

(α -éthyl β -phénylpropanal)



Cité par MM. Bogert et Powell ⁽¹⁸⁾. Je l'ai obtenu sous forme d'un liquide presque incolore, à odeur assez agréable et douce; plus fleuri que l'aldéhyde non saturé; bouillant à 87°/2 mm. 1/4.

D $21^{\circ}/4^{\circ} = 0,979$; nD $21^{\circ} = 1,5205$.

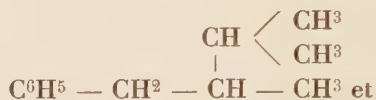
Rm. : 50,38 ; calculé : 49,40.

(18) M. Bogert et G. Powell (*loc. cit.*).

Hydrogénation de l'Aldéhyde α -isopropylcinnamique

Cet aldéhyde, soumis à l'hydrogénation sur nickel, m'a donné, mais avec plus de difficultés, il est vrai, le carbure saturé :

Diméthyl-2-3 phényl-1 butane



et l' α -isopropyl β -phénylpropanol

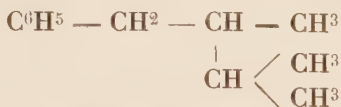


Il est intéressant de signaler que je n'ai pas réussi dans cette hydrogénation, à préparer l'aldéhyde saturé correspondant $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH-}[\text{CH}(\text{CH}^3)^2]\text{-CHO}$.

1° Sous pression réduite (20 mm.) à 200°, j'ai obtenu 40 % d'aldéhyde α -isopropylcinnamique inaltéré (caractérisé par ses constantes, après régénération de sa combinaison bisulfite soluble); 10 % de carbure saturé et 25 % d'alcool saturé.

2° Sous pression ordinaire, 275 gr. d'aldéhyde catalysés à 240-245° ont donné : 260 gr. de produit condensé ($D_{21^\circ/4^\circ} = 0,957$; $n_D 21^\circ = 1,5178$), dont j'ai finalement séparé : 10 % d'aldéhyde α -isopropylcinnamique inaltéré, 25 % de carbure saturé et 50 % d'alcool saturé.

DIMÉTHYL-2-3 PHÉNYL-1 BUTANE



Liquide incolore, mobile, à odeur aromatique agréable. PE. 200°5/748 mm. (corr.).

$D_{19^\circ 5/4^\circ} = 0,864$; $n_D 20^\circ 2 = 1,4927$.

Rm. : 54,48; calculé: 54,013.

Analyse :

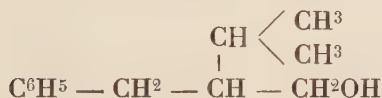
Substance	0 gr. 2417
CO ²	0 gr. 788
H ² O	0 gr. 2375

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁸
C %	88,90	88,81
H %	10,92	11,18

α -ISOPROPYL β -PHÉNYLPROPANOL

(Alcool isopropylbenzyléthylque)



Il a été indiqué par M. Guerbet (19), qui l'a obtenu, avec un faible rendement, par action de l'alcool isoamylique sur le benzylate de sodium.

Je l'ai obtenu sous forme d'un liquide visqueux, jaune clair, à odeur aromatique agréable (note linalol).

PE. 107-108°/2 mm. 1/4; d 19°8/4° = 0,9705; nD 19°8 = 1,5168.

Rm.: 55,51 ; calculé : 55,53.

Acétate. — L'éthérification habituelle est beaucoup plus difficile et l'alcool n'est partiellement transformé qu'après un chauffage à reflux durant 12 heures ; il faut voir dans ce fait, semble-t-il, un empêchement d'ordre stérique.

L'acétate purifié constitue un liquide incolore, à odeur assez agréable, bouillant à 110°/2 mm.

D 19°/15° = 0,988 ; nD 21° = 1,4965.

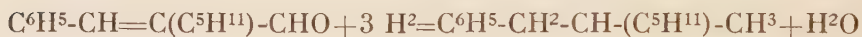
Rm.: 65,12 ; calculé : 63,68.

(19) M. Guerbet (*loc. cit.*). Cet auteur indique : liquide incolore, huileux, PE. 272-276°; d 20°/0 = 0,9687.

Hydrogénation de l'Aldéhyde α -Amylcinnamique

Cet aldéhyde, par hydrogénation catalytique sur nickel, a surtout une grande tendance à fournir le carbure saturé : $C^6H^5-CH_2-CH(C^5H^{11})-CH_3$. Il m'a été très difficile de séparer l'alcool correspondant (alcool α -amyl β -phénylpropylique) qui ne se forme, au moins dans les conditions que j'ai employées, qu'en quantité minime. J'ajouterai qu'il ne m'a pas été possible d'isoler l'aldéhyde saturé que je m'attendais à préparer ; je n'ai pu séparer, dans la partie aldéhydique, souvent importante, traitée par le bisulfite et régénérée, que l'aldéhyde α -amylcinnamique initial.

1° Sous pression ordinaire (T. 240°) avec un nickel neuf, très actif, j'ai transformé presque intégralement 200 gr. d'aldéhyde α -amylcinnamique en β -méthylphénylheptane



Le produit condensé, constitué par 140 gr. d'un liquide incolore, odorant, de $D_{17^\circ} = 0,846$; $n_D_{17^\circ} = 1,4782$, m'a permis d'isoler 80 % de carbure, à côté de petites quantités d'alcool α -amylphénylpropylique.

2° Sous pression ordinaire (avec une faible dépression, 30 mm. de Hg) et à $210-220^\circ$, en partant de 370 gr. d'aldéhyde initial, j'ai obtenu 296 gr. de produit brut condensé ($D_{21^\circ} = 0,923$; $n_D_{22^\circ} = 1,5045$; aldéhyde 25 % (oxim.). Par le traitement habituel j'ai séparé 15 % d'aldéhyde α -amylcinnamique, à côté d'une très petite quantité de têtes à réaction aldéhydique, passant vers $115-118^\circ/2$ ($n_D_{20^\circ} = 1,5062$) que je suppose être de l'aldéhyde α -amylphénylpropylique, mais que je n'ai pas pu, faute de matière, parvenir à identifier complètement. J'ai, de plus, isolé 10 % d'alcool α -amylphénylpropylique et 35 % de carbure saturé.

3° Sous pression de 150 mm. de Hg (T. $220^\circ-230^\circ$); 400 gr. d'aldéhyde α -amylcinnamique m'ont donné un produit brut

(360 gr.) de D $20^{\circ} = 0,952$; nD $21^{\circ} = 1,534$; aldéhyde 76 % (oxim.) qui m'a finalement permis de séparer : 50 % d'aldéhyde inaltéré; 16 % de carbure et 7 % d'alcool saturé.

4° Sous pression réduite (15 mm. Hg) à $230-240^{\circ}$; 300 gr. d'aldéhyde initial m'ont donné 270 gr. de produit hydrogéné (D $17^{\circ} = 0,950$; nD $19^{\circ} = 1,543$; aldéhyde 80,8 % (oxim.). Ce produit est formé, comme dans le précédent essai, d'aldéhyde inattaqué, mélangé à de petites quantités de carbure et d'alcool.

5° Sous pression réduite (15 mm. Hg), mais à $195-200^{\circ}$, 500 gr. d'aldéhyde m'ont donné 442 gr. de produit condensé (D $19^{\circ} = 0,927$; nD $19^{\circ} = 1,5286$; aldéhyde 71,70 (oxim.) — d'où j'ai séparé : 48 % d'aldéhyde inaltéré, 20 % de carbure et 6 % d'alcool saturé.

6° Sous pression réduite (6 mm. Hg) à $230-240^{\circ}$, j'ai séparé un produit hydrogéné jaune paille, peu mobile, décolorant l'eau de brôme et une solution de MnO^4K (D $18^{\circ} = 0,942$; nD $18^{\circ} = 1,5326$; oxim. 75,25 % d'aldéhyde), dont j'ai isolé de l'aldéhyde non saturé (50 %), à côté de carbure (15 %) et d'alcool (6 %).

D'autres essais semblables m'ont donné des résultats très voisins sur lesquels je ne m'étendrai pas davantage.

Il semble en résulter que ce mode d'hydrogénation provoque surtout, avec cet aldéhyde, une formation abondante de carbure à chaîne latérale saturée; les produits intermédiaires oxygénés, aldéhyde et alcool, ne se forment que très péniblement.

De plus, la catalyse sous pression réduite laisse inattaquée une quantité importante d'aldéhyde initial, malgré la formation de carbure saturé qui reste seule caractéristique.

β -MÉTHYL PHÉNYLHEPTANE



Il a été cité tout dernièrement par M. Bogert et Powell ⁽²⁰⁾ qui

(20) M. Bogert et G. Powell (*loc. cit.*).

le décrivent comme un liquide mobile, à odeur très agréable, de PE. 16 mm. 128-130°.

Je l'ai obtenu sous la forme d'un liquide assez mobile, incolore, à odeur vive, assez peu agréable ⁽²¹⁾, bouillant à 84°/2 mm. 1/2 et à 243°/749 mm. (corr.).

D 17°/15° = 0,8511; nD 16°6 = 1,4812.

Rm.: 63,62; calculé : 63,25.

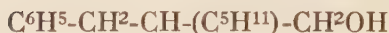
Analyse : .

Substance	0 gr. 2435
CO ²	0 gr. 7917
H ² O	0 gr. 250

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²²
C %	88,67	88,34
H %	11,4	11,66

α-AMYL β-PHÉNYLPROPANOL



Liquide peu mobile, jaune très pâle, à douce odeur de bois vert; bouillant à 124°/2 mm. 1/4 :

D 20°/15° = 0,9465; nD 21° = 1,5108.

Rm.: 65,17; calculé : 64,77.

Son acétate constitue un liquide jaune pâle, plus mobile, à odeur faible, bouillant vers 127°/2 mm. 1/4.

Réduction par Catalyse sur Nickel d'Aldéhydes α-Alcoyl Furfuryliques

ESSAI D'HYDROGÉNATION DE L'α-ÉTHYL β-FURFURACROLÉINE

Il m'a paru intéressant, pour terminer ce travail, de sou-

(21) Il est à noter que contrairement aux carbures aromatiques à chaîne linéaire, tel le propyl-benzène, qui possèdent une odeur benzénique, tous les carbures à chaîne ramifiée (en α) ont une odeur aromatique très puissante et presque toujours agréable.

mettre à l'hydrogénation sur nickel réduit, dans les conditions que je viens de décrire, quelques aldéhydes α -alcoyl furfuryliques.

Je m'attendais, avec ces dérivés très délicats, à une hydrogénation très irrégulière dans ses résultats. En fait, contrairement à ces prévisions, j'ai obtenu des produits très normaux et n'ai pas eu à constater de coupures, ni même de phénomènes d'hydrogénation totale (noyau).

J'ai obtenu régulièrement, au cours de trois essais effectués sous pression ordinaire, à 240° - 245° , un mélange de carbure : $C^4H^3O-CH_2-CH-(C^2H^5)-CH_3$;

d'alcool : $C^4H^3O-CH_2-CH-(C^2H^5)-CH_2OH$

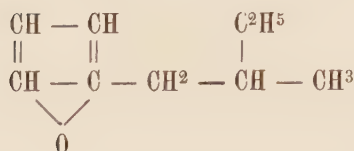
et d'aldéhyde saturé (régénéré de sa combinaison bisulfite, solide, purifiée avec soin) : $C^4H^3O-CH_2-CH-(C^2H^5)-CHO$.

C'est ainsi que 125 gr. d' α -éthylfurfuracroléine (catalysé dans les conditions ci-dessus) m'ont fourni 95 gr. de produit condensé ($D_{21^{\circ}} = 0,956$; $nD_{22^{\circ}} = 1,4745$; aldéhyde 49 % (oxim.). J'en ai isolé 13 gr. d'aldéhyde saturé très pur ; 15 gr. de carbure et une dizaine de gr. d'alcool α -éthylfurfurpropylique, liquide à odeur peu agréable, fumeuse et que j'ai transformé en son acétate.

L'analogie dans la marche de l'hydrogénation, de l'aldéhyde α -éthylfurfurylique et de l'aldéhyde α -éthylcinnamique, est grande; seul le pourcentage des produits de réduction varie ; c'est ainsi que l'aldéhyde saturé s'obtient plus facilement dans ce cas et paraît beaucoup plus facile à isoler; par contre la teneur en alcool saturé est diminuée.

J'ai pu faire les mêmes remarques dans l'hydrogénation catalytique de l' α -isopropyl et de l' α -amylfurfuracroléine, que j'ai étudiées tout récemment; mais n'ayant pas eu le temps de terminer l'étude des produits obtenus à partir de ces deux aldéhydes, je remets à un prochain travail leur description complète.

MÉTHYL-2 α -FURYL-1 BUTANE



Liquide incolore, très mobile, à odeur très pénétrante.
 PE. : 154°8/748 mm. (corr.).

D 19°/15° = 0,878 ; nD 17°2 = 1,4489.

Rm : 42,13; calculé : 42,27.

Analyse :

Substance	0 gr. 364
CO ²	1 gr. 0411
H ² O	0 gr. 3762

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O
C %	78,0	78,19
H %	11,49	11,65

ETHYL-2 α -FURYLPROPANAL



Liquide mobile, jaune paille, se colorant très lentement en jaune d'or, à forte odeur aromatique, spéciale.

PE.: 200-201°/741 mm.

D 20°5/15° = 1,0049 ; nD 20°5 = 1,4702.

Rm. : 42,25 ; calculé : 42,28.

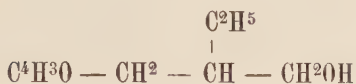
Analyse :

Substance	0 gr. 3575
CO ²	0 gr. 928
H ² O	0 gr. 2613

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{12}O$
C %	70,80	71,01
H %	8,12	7,95

ETHYL-2 α -FURYL-1 PROPANOL-3



Liquide jaune clair, se colorant immédiatement en brun rouge, à odeur assez peu agréable.

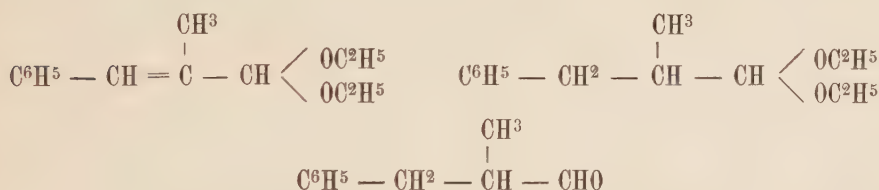
PE.: 90-91°/2 mm. 1/2 ; d 20/15° = 1,008 ; nD 20° = 1,4922.

Son acétate a été obtenu sans difficulté, par ébullition à reflux, durant 5 heures avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude fondu. Il constitue un liquide jaune pâle, à forte odeur fumeuse, tirant sur le goudron de bois ; D 19°/15° = 1,019 ; nD 19°3 = 1,4795. Il bout à 84°/85° sous 2 mm.

CHAPITRE III

Réduction d'après la Méthode de Brochet

J'ai essayé, par ce mode opératoire ⁽¹⁾, l'hydrogénation de la double liaison de l'acétal diéthylique de l'aldéhyde α -méthylcinnamique, dans l'espoir d'obtenir le diéthylacétal de l'aldéhyde α -méthyl-hydrocinnamique, puis, par saponification, cet aldéhyde :



Il ne m'a pas été possible, au cours des deux essais que j'ai tentés, d'arriver à ce résultat et j'ai retrouvé en fin d'opération, l'acétal éthylénique pratiquement inaltéré.

J'avais opéré de la façon suivante :

Dans le premier essai, 100 gr. d'acétal (mélangés à 8 gr. de nickel, réduit vers 300°), ont été placés dans un ballon de 500 cmc. fixé sur un appareil à agiter et chauffés à 115°-120°, durant toute l'expérience. Le ballon a été mis en liaison ⁽²⁾ avec un flacon gazomètre de 5 litres, gradué de 20 en 20 cm³ et rempli d'hydrogène ; un manomètre à eau placé sur ce flacon permettait à chaque instant de se rendre compte de la

(1) A. Brochet, C. R., 1914, **158**, 1351.

(2) A l'aide d'un tuyau en bon caoutchouc.

pression dans le gazomètre et par suite, dans le ballon renfermant le mélange réactionnel. De plus, un flacon à tubulure inférieure, rempli d'eau et communiquant avec le flacon gazomètre, permettait, s'il était nécessaire, de modifier à chaque instant la pression de l'hydrogène.

Cet appareil m'avait donné de bons résultats dans l'hydrogénation d'un certain nombre de dérivés à liaison éthylénique ; en particulier il m'avait permis la transformation intégrale du cinnamate de soude (148 gr.) en phénylpropionate et ceci, d'une façon très satisfaisante (3).

Au contraire, après 30 heures d'agitation, à température constante, il ne m'a pas été possible d'enregistrer une absorption nette d'hydrogène et j'ai retrouvé, après filtration du Ni et rectification, l'acétal inaltéré.

Dans le deuxième essai, j'ai opéré sur le même acétal, dilué dans 2 volumes de butanol anhydre; la température a été maintenue à 105-106°; l'absorption d'hydrogène, sensible, bien que très faible au début (20 cm³ à l'heure), est devenue rapidement insignifiante.

Après 30 heures j'ai arrêté l'appareil, séparé le produit, éliminé le butanol. La rectification du résidu ne m'a pas permis de séparer et d'identifier l'acétal hydrogéné que j'escomptais.

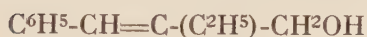
Il est possible que, en utilisant un nickel réduit à 270-280°, donc très actif et en employant une agitation extrêmement violente (jointe peut-être à une température un peu plus élevée), on puisse obtenir une fixation nette d'hydrogène et par suite, avec un rendement plus ou moins élevé, l'acétal saturé en question; c'est ce que je me propose de déterminer dans un prochain travail; mais les premiers essais que je viens de citer permettent de supposer qu'il n'y aura jamais dans ce procédé, utilisé dans les conditions décrites, un mode de préparation susceptible d'intérêt pratique.

(3) Vers 82-85° C. en 40 h. environ, c'est-à-dire avec une absorption moyenne de 0 lt. 500 d'hydrogène à l'heure.

CHAPITRE IV

Préparation d'Alcools α -Alcoylcinnamiques

ALCOOL α -ÉTHYLCINNAMIQUE



Pour terminer ce travail, je dirai quelques mots sur la préparation des alcools α -alcoylcinnamiques.

J'ai indiqué précédemment que, dans la catalyse sur nickel des aldéhydes α -alcoylcinnamiques, il ne m'a pas été possible d'obtenir ces alcools.

Je me suis donc adressé, pour y parvenir, à la méthode de Meerwein et Schmidt ⁽¹⁾ en suivant les indications données récemment par MM. T. Bogert et G. Powel ⁽²⁾ qui viennent de décrire l'alcool α -éthyl- et l'alcool α -amylcinnamiques préparés selon cette technique.

J'ai utilisé comme appareil, un ballon de 1 litre, placé dans un bain-marie et muni d'un agitateur à fermeture hermétique. Ce ballon est relié à un bon réfrigérant ascendant dont l'extrémité supérieure est fermée par une ampoule à chlorure de calcium; un tube courbé amène dans le ballon, au niveau de la masse réactionnelle, un courant régulier d'hydrogène sec.

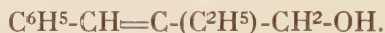
J'ai versé dans le ballon 300 gr. d'alcool éthylique absolu

(1) Meerwein et Schmidt, *Ann.*, 1925, **444**, 221.

(2) M. Bogert et C. Powell, *Ann. Ch. Soc.*, 1931, **53**, 1605.

renfermant 16 gr. d'HCl bien sec, sur 12 gr. de tournure de magnésium et, aussitôt, 90 gr. d'aldéhyde α -éthylcinnamique fraîchement rectifié. Une vive réaction se déclare, on la calme en refroidissant extérieurement le ballon; on maintient ainsi, en réglant sa température, une ébullition régulière de la masse, durant 7 à 8 heures et toujours sous atmosphère d'hydrogène. Après ce temps, le mélange est refroidi, puis versé dans l'eau saturée de chlorure de sodium, les eaux sont décantées et reprises à l'éther, le produit lavé à l'eau salée, est séché et distillé.

Il m'a donné, à côté d'un résidu important, formé de produits de résinification, solides à la température ordinaire, 25 gr. d'alcool α -éthylcinnamique :



Cet alcool constitue un liquide jaune, assez peu mobile (3), à odeur aromatique agréable, bouillant à 102°/2 mm. 1/4.

D 18° = 1,008 ; n_D 18° = 1,5728.

D'où : Rm. : 52,93 ; calculé : 50,45.

Cet alcool a été éthérifié par ébullition, durant 5 heures, avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de Na fondu; après le traitement habituel, il a donné, avec un bon rendement, l'acétate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{O-CO-CH}_3$, liquide jaune, à odeur agréable dans la note laurier-cerise ou kirsch, bouillant à 105°/2 mm. (D 20° = 1,021; n_D 19°7 = 1,5515).

(3) Bogert et Powell (*loc. cit.*), le signalent comme constituant une huile incolore bouillant à 131-132° sous 9 mms (corr.).

ALDÉHYDES α - ALCOYL-CINNAMIQUES

ALDÉHYDES	POIDS MOLÉC ^{re}	POINT D'ÉBULLITION	DENSITÉ	INDICE DE RÉFRACTION	R _m TROUVÉE	R _m CALCUL.	Σ	ASPECT	PROPRIÉTÉS ET ODEURS
Ald. α -méthyl- cinnamique C ₁₀ H ₁₀ O	146,08	95°5/2,5 ^{mm} 105°5/4,5 ^{mm}	d 18°8/15° = 1,0374	nD 18°5 = 1,6043	48,46	44,33	4,13	Liquide mobile jaune	Odeur cinnamique note « foin cou- pé ».
Ald. α -éthyl- cinnamique C ₁₁ H ₁₂ O	160,09	98°/2,5 ^{mm} 108°5/5 ^{mm}	d 24°5/4° = 1,0103	nD 24°5 = 1,5860	53,18	48,94	4,24	— id. —	Odeur spéciale montane, note « capucines ».
Ald. α -n-propyl- cinnamique C ₁₂ H ₁₄ O	174,11	103°/2,75 ^{mm}	d 19°/15° = 0,9958	nD 16° = 1,5753	57,67	53,56	4,11	— id. —	Odeur « chaude », un peu « ani- male ».
Ald. α -n-butyl- cinnamique C ₁₃ H ₁₆ O	188,12	112-113°/ 2,75 ^{mm} 127°/6 ^{mm}	d 14°6 = 0,980	nD 14°6 = 1,5644	62,47	58,17	4,30	— id. —	Odeur puissante, verte et grasse (jasminée).
Ald. α -n-amyl- cinnamique C ₁₄ H ₁₈ O	202,14	128°/2,75 ^{mm} 141°5/5,5 ^{mm}	d 16°2/4° = 0,9702	nD 16°2 = 1,5580	67,17	62,79	4,38	— id. —	Odeur verte, un peu rèche (jas- minée).
Ald. α -n-hexyl- cinnamique C ₁₅ H ₂₀ O	216,16	143-144°/ 4 ^{mm} 154-155°/ 6,5 ^{mm}	d 20°5/4° = 0,945	nD 21°5 = 1,5391	71,72	67,41	4,31	— id. —	Même odeur ver- te, plus adoucie.
Ald. α -n-heptyl- cinnamique C ₁₆ H ₂₂ O	230,17	164-165°/ 6 ^{mm}	d 17°/4° = 0,940	nD 17° = 1,5362	76,37	72,03	4,34	Liquide jaune moins mobile	Odeur encore plus adoucie, avec note aromati- que.
Ald. α -n-octyl- cinnamique C ₁₇ H ₂₄ O	244,18	148°2/ 2,75 ^{mm}	d 18°/4° = 0,935	nD 19°2 = 1,5345	81,15	76,65	4,50	— id. —	L'odeur verte a presque dispa- ru. Odeur am- ères atté- nuée.

Ald. α -n-nonyl- cinnamique $C_{18}H_{26}O$	258,20	163-164°/ 2,75 ^{mm}	d 15°/4° = 0,940	nD 15° = 1,5353	85,51	81,27	4,24	Liquide jaune peu mobile	Même odeur, très adoucie.
Ald. α -n-décyl- cinnamique $C_{19}H_{28}O$	272,22	164°5/2,5 ^{mm}	d 22°/4° = 0,9327	nD 22° = 1,5300	90,15	85,88	4,27	— id. —	Même odeur, très faible.
Ald. α -n-nonényl- cinnamique $C_{18}H_{24}O$	256,8	168-169°/ 2,75 ^{mm}	d 16°/15° = 0,9505	nD 15° = 1,5450	85,14	80,80	4,34	— id. —	Odeur âpre spé- ciale, « arti- chaut ».
Ald. α -phényl- cinnamique $C^6H_5CH = C$ C^6H_5 CHO	208	169°/5 ^{mm}	P.F. + 93°5					Fines aiguilles blanches oxime : P.F. : 166°	Pratiquement ino- dore. Préparé comme H Meerwein (<i>J. f. prak. Ch.</i> , 1918, 97, 225), par condensation de benzaldéhy- de et de phényl- acétaldéhyde.

ALDÉHYDES	POIDS MOLÉC ^{re}	POINT ÉBULLITION	DENSITÉ	INDICE DE RÉFRACTION	R _m TROUVÉE	R _m CALCUL.	Σ	ASPECT	PROPRIÉTÉS ET ODEUR
Furfuracroléine C ₇ H ₆ O ₂	122,05	80°/3 ^{mm}	d 51°/15° = 1,1163	nD 51-52° = 1,617	38,25	32,58	5,67	Fins cristaux incolores jaunissant très rapidement	Odeur cinnamique adoucie.
α -Méthyl- furfuracroléine C ₈ H ₈ O ₂	136,06	75°/2,5 ^{mm}	d 19°/4° = 1,097	nD 20° = 1,613	43,20	37,20	6,00	Liquide mobile jaunissant rapidement à l'air	Odeur cinnamique adoucie, note « foin coupé ».
α -Éthyl- furfuracroléine C ₉ H ₁₀ O ₂	150,08	238°5/748 ^{mm} 81°/2,25 ^{mm}	d 20°/4° = 1,059	nD 18°5 = 1,5945	48,08	41,81	6,27	— id. —	Odeur aromatique un peu « cuir ».
α -Isopropyl- furfuracroléine C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,09	82°/2 ^{mm}	d 19°/4° = 1,031	nD 20°6 = 1,5712	52,36	46,43	5,93	— id. —	Odeur trèfle et bois de cèdre, très tenace.
α -Amyl- furfuracroléine C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192,12	110°/2 ^{mm}	d 20°/4° = 0,9952	nD 19°5 = 1,5578	62,20	55,67	6,53	— id. —	Odeur de verdure, note fleurie, un peu ambrée.
α -Hexyl- furfuracroléine C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,13	126°/2,5 ^{mm}	d 20°/4° = 0,9805	nD 20°6 = 1,5493	66,90	60,29	6,61	Liquide assez peu mobile — id. —	Odeur verte et douce.
α -Heptyl furfuracroléine C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220,15	135°/2,5 ^{mm}	d 20°5/4° = 0,977	nD 20°7 = 1,5460	71,35	64,90	6,45	— id. —	Odeur verte, plus adoucie.
α -Octyl- furfuracroléine C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234,17	138°/2 ^{mm}	d 17°2/4° = 0,969	nD 16°5 = 1,5432	75,14	69,52	5,62	Liquide peu mobile jaune brunissant	Odeur de même ton, mais très faible.
α -Nonényl- furfuracroléine C ₁₆ H ₂₂ O ₂	246,17	155°5/2,5 ^{mm}	d 18°5/4° = 0,976	nD 18° = 1,5491	80,24	73,67	6,57	— id. —	Odeur ambrée très affaiblie.
α -Décyl- furfuracroléine C ₁₇ H ₂₆ O ₂	262,20	158°/2 ^{mm}	d 16°5/4° = 0,961	nD 16°5 = 1,5383	85,38	78,76	6,62	— id. —	Sensiblement ino- dore.

Conclusions

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

I. — J'ai mis au point une méthode de condensation permettant l'obtention des aldéhydes α -alcoylcinnamiques, avec un très bon rendement et en supprimant presque complètement la formation des produits secondaires.

Les méthodes utilisées jusqu'ici donnaient, soit un faible rendement, soit une quantité importante de ces produits accessoires, souvent presque impossibles à séparer ; de plus, la résinification qu'elles provoquaient abaissait d'une façon importante les rendements obtenus.

II. — J'ai indiqué, à côté de leur préparation pratique, les caractéristiques des aldéhydes aliphatiques élevés.

Ces aldéhydes dont l'intérêt actuel est considérable dans l'industrie de la Parfumerie, n'avaient jamais été décrits, jusqu'ici, que d'une façon souvent fantaisiste et toujours fort incomplète.

III. — J'ai préparé et décrit systématiquement, tous les aldéhydes α -alcoylcinnamiques, depuis l'aldéhyde α -méthyl- jusqu'à l'aldéhyde α -décylcinnamique.

A côté de quelques-uns, déjà décrits et que j'ai préparés à nouveau par ma méthode, puis étudiés complètement, le plus grand nombre de ces aldéhydes n'étaient pas encore connus.

IV. — J'ai, de même, préparé et étudié systématiquement, les aldéhydes α -alcoyl-substitués, dérivés de la furfuracroléine.

Une grande partie de ces aldéhydes n'avaient jamais été décrits.

V. — J'ai terminé l'étude de ces aldéhydes α -alcoyl substitués, en préparant un certain nombre d'aldéhydes p-isopropyl α -alcoylcinnamiques.

Ces dérivés, à odeur intéressante, n'ont pas été, à notre connaissance, décrits jusqu'à présent dans la littérature.

VI. — J'ai étudié ensuite l'hydrogénation de ces aldéhydes.

La méthode de Clemmensen et le processus opératoire de Brochet, ne m'ont pas permis une réduction satisfaisante.

Par contre, l'hydrogénation sur nickel réduit, vers 200-240°, sous pression ordinaire (méthode de Sabatier et Senderens) et sous pression réduite (méthode de M. V. Grignard) m'ont donné les résultats les plus satisfaisants.

J'ai ainsi préparé régulièrement, l'alcool aromatique à chaîne saturée et le carbure benzénique à chaîne saturée correspondants; parfois aussi (cas des deux premiers termes), l'aldéhyde saturé $C^6H^5-CH^2-CH(R)-CHO$.

VII. — Je me suis efforcé d'élucider les conditions expérimentales orientant la réaction, au cours de cette réduction catalytique, vers l'obtention de l'un ou l'autre de ces composés d'hydrogénation; dans bien des cas, ces indications permettent la préparation pratique de dérivés jusqu'ici fort difficiles à obtenir.

VIII. — J'ai enfin préparé et décrit un tube à catalyse sous pression réduite, à grande puissance, rendant facile une utilisation industrielle de cette technique, qui me semble, en raison de ses possibilités insuffisamment connues jusqu'ici, susceptibles de devenir d'un intérêt pratique indiscutable.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES P/ R LA FACULTÉ

Influence des phénomènes d'ordre stérique sur certaines réactions

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,

V. GRIGNARD.

R LOCQUIN.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES DE LYON,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 7 Juin 1931.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ.

Pour le Recteur et par délégation :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

KLEINCLAUTZ.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	IX
PREMIÈRE PARTIE. — Condensation des aldéhydes et préparation des matières premières	1
<i>Chapitre premier.</i> — Historique de la condensation des aldéhydes	1
<i>Chapitre II.</i> — Condensation des aldéhydes entre eux. Aldolisation et crotonisation	11
<i>Chapitre III.</i> — Préparation des matières premières	17
DEUXIÈME PARTIE. — Préparation et étude des aldéhydes α -alcoyl-cinnamiques	31
<i>Chapitre premier.</i> — Préparation des aldéhydes α -alcoyl-cinnamiques	31
1° Généralités sur les méthodes d'obtention utilisables	31
2° Méthodes de préparation employées	34
3° Facteurs susceptibles de faire varier la marche de ces condensations	40
<i>Chapitre II.</i> — Etude des aldéhydes α -alcoyl-cinnamiques simples	41
<i>Chapitre III.</i> — Aldéhydes α -alcoylsubstitués dérivés de la furfuracroléine et de l'aldéhyde p-isopropylcinnamique	67
<i>Chapitre IV.</i> — Remarques sur quelques produits secondaires obtenus au cours de ces condensations	85
TROISIÈME PARTIE. — Hydrogénation des aldéhydes α -alcoyl-cinnamiques	89
<i>Chapitre premier.</i> — Réduction d'après la méthode de Clemmensen	91
<i>Chapitre II.</i> — Réduction par catalyse sur nickel réduit	95
<i>Chapitre III.</i> — Réduction selon le procédé de A. Brochet	123
<i>Chapitre IV.</i> — Préparation des alcools α -alcoyl-cinnamiques	125
CONCLUSIONS	129



BOSC FRÈRES, M. & L. RIOU

00 00 **IMPRIMEURS - ÉDITEURS** 00 00

00 **42, QUAI GAILLETON, 42** 00

00 00 00 00 **LYON** 00 00 00 00



